

PUBLICATION DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES NATURELLES

THESE

**INFLUENCE DES COMPOSES ORGANIQUES SOLUBLES
SUR LA PEDOGENESE EN MILIEU ACIDE**

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES NATURELLES

par

Sylvain BRUCKERT

Assistant à la Faculté des Sciences

Soutenue le 8 Juin 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. DUCHAUFOUR, *Président*

**JACQUIN
METCHE
DUPUIS** }

Examineurs

Examineur invité

Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0015

Tél. 52.80.09 - NANCY

PUBLICATION DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

COLLECTION DES THÈSES DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
SCIENCES NATURELLES

THESE

INFLUENCE DES COMPOSES ORGANIQUES SOLUBLES SUR LA PEDOGENESE EN MILIEU ACIDE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES NATURELLES

par

Sylvain BRUCKERT

Assistant à la Faculté des Sciences

Soutenue le 8 Juin 1970, devant la Commission d'Examen :

MM. DUCHAUFOUR, *Président*

JACQUIN

METCHE

DUPUIS

} *Examineurs*

Examineur invité

Professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers

THÈSE

INFLUENCE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SOLUBLES
SUR LA PÉROXYDASE EN MILIEU ACIDE

présentée

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES NATURELLES

par

Sylvain BRUCKERT

Né le 10 mars 1910 à Paris



Soutenue le 8 juin 1910 devant la Commission d'examen :

M. BUCHART, Président

M. JACQUIN, Rapporteur

M. METZ

M. DUPUIS

Faculté des Sciences de Nancy

Imprimé à Nancy chez M. L. L.

SOMMAIRE

PARTIE I. — ETUDES DE TERRAIN

Introduction	8
CHAPITRE I. — IDENTIFICATION DES AGENTS COMPLEXANTS ET SOLUBILISANTS VIS-A-VIS DES CATIONS	10
I. ORIGINE DES AGENTS COMPLEXANTS : RÔLE FONDAMENTAL DES COMPOSÉS ORGANIQUES SOLUBLES ISSUS DES LITIÈRES	10
1. <i>Action globale des extraits aqueux de litières</i>	
2. <i>Composition des extraits de litières</i>	
3. <i>Action des composés présents dans les extraits de litières</i>	
4. <i>Conclusion</i>	
II. COMPLEXATION DU FER (III) PAR LES ACIDES ORGANIQUES SIMPLES ET LES COMPOSÉS POLYMÉRISÉS D'UN EXTRAIT NATUREL DE MOR	13
1. <i>Matériel et méthodes</i>	
2. <i>Résultats et discussion</i>	
3. <i>Conclusion</i>	
CHAPITRE II. — RECHERCHES DE TERRAIN : ÉVALUATION QUANTITATIVE DES AGENTS COMPLEXANTS ACTIFS DANS LES SOLS A MULL ET DANS LES SOLS A MOR	17
I. ACIDES ORGANIQUES SOLUBLES ORIGINAIRES DE LITIÈRES GÉNÉRATRICES D'UN MULL OU D'UN MOR	17
1. <i>Matériel et méthodes d'étude</i>	
2. <i>Résultats</i>	
3. <i>Discussion et conclusion</i>	
II. RÉPARTITION QUANTITATIVE DES ACIDES ORGANIQUES DANS QUELQUES SOLS A MULL ET A MOR	19
1. <i>Choix des sols et méthodes d'étude</i>	
2. <i>Résultats</i>	
3. <i>Conclusion</i>	

III. EVOLUTION SAISONNIÈRE DES ACIDES ORGANIQUES OU BILAN DE LA PRODUCTION ANNUELLE D'ÉLÉMENTS COMPLEXANTS DANS UN SOL A MULL ET DANS UN SOL A MOR ..	24
1. <i>Recherches effectuées sur le terrain : évolution des horizons en place</i>	
2. <i>Recherches effectuées in vitro : évolution des litières et des humus soumis à incubation</i>	
3. <i>Discussion générale</i>	
4. <i>Conclusion</i>	

PARTIE II. — EXPERIENCES DE LABORATOIRE

CHAPITRE III. — EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE : MODALITÉ D'ACTION DES AGENTS COMPLEXANTS	40
I. ETUDE « DYNAMIQUE » : EXPÉRIENCES DE PERCOLATION D'ACIDES A TRAVERS LES HORIZONS CARACTÉRISTIQUES D'UN SOL A MULL ET D'UN SOL A MOR	41
1. <i>Matériel et méthodes d'étude</i>	
2. <i>Résultats</i>	
II. EXPERIENCE « STATIQUE » : ÉVOLUTION DES ACIDES ORGANIQUES MARQUÉS AU ¹⁴ C DANS UN SOL A MULL ET DANS UN SOL A MOR	49
1. <i>Matériel et méthodes d'étude.</i>	
2. <i>Résultats</i>	
III. DISCUSSION : CONFRONTATION DES EXPÉRIENCES DYNAMIQUE ET STATIQUE	55
1. <i>Uniformisation des résultats : concordance des expériences dynamique et statique</i>	
2. <i>Migration des acides organiques</i>	
3. <i>Lessivage des cations</i>	
4. <i>Mécanisme d'insolubilisation des complexes : participation des acides organiques à la formation des composés humiques</i>	
CONCLUSION GÉNÉRALE	61
1. <i>Objet de ce travail</i>	
2. <i>Expériences de terrain : comparaison de l'évolution des acides organiques dans les sols à mull et dans les sols à mor</i>	
3. <i>Expériences de laboratoire : migration et insolubilisation des complexes</i>	
4. <i>Essai d'interprétation de la formation des horizons Bh et Bfe des podzols</i>	
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	69

LE TEXTE DE CETTE THÈSE A ÉTÉ REPRODUIT AVEC L'AUTORISATION DU DIRECTEUR DES ANNALES AGRONOMIQUES, A PARTIR DES ARTICLES N°s 4 ET 6 (1970) PARUS DANS CETTE REVUE.

INFLUENCE DES COMPOSÉS ORGANIQUES SOLUBLES SUR LA PÉDOGENÈSE EN MILIEU ACIDE

I. — ÉTUDES DE TERRAIN

RÉSUMÉ

Ces recherches concernent la formation, la migration et l'insolubilisation des complexes organo-métalliques (Fe-Al) à base de composés solubles issus des litières évoluant en milieu biologiquement très actif (sols à mull) ou faiblement actif (sols à mor) ; ces agents complexants comprennent essentiellement des acides organiques simples et des composés polymérisés, mais le pouvoir complexant des premiers représente pour un poids donné de litières trois fois le pouvoir complexant des seconds.

Les résultats obtenus *in situ* ont permis de déterminer de façon précise les principaux acides organiques simples migrant dans les sols : acides citrique et oxalique (aliphatiques), vanillique et *p. hydroxybenzoïque* (aromatiques). L'étude de leur évolution au cours d'un cycle de végétation a montré que la production annuelle d'acides organiques susceptibles de complexer et d'entraîner le Fe ou l'Al, est bien plus forte dans les sols à mor que dans les sols à mull.

INTRODUCTION

La plupart des spécialistes sont maintenant d'accord pour distinguer, dans les phénomènes d'évolution des sols tempérés (en particulier en ce qui concerne les « migrations » de substances), deux processus bien distincts, le « lessivage » et la « podzolisation » ; il y a une vingtaine d'années, ces deux processus étaient cependant confondus et désignés souvent par le même adjectif « podzolique », les différences constatées entre les sols étant considérées comme des différences de degré, non de nature du processus.

Dès 1948, DUCHAUFOUR, puis DUVAL (1953) ont introduit cette distinction et montré que la podzolisation ne se réduisait pas à une simple migration, mais aussi à une « altération » plus ou moins intense produite par des substances organiques agressives.

Cette notion s'est rapidement répandue dans toute l'Europe occidentale et a été adoptée par de nombreux auteurs : KUNDLER, 1957 ; KOHL, 1958 ; EHWARD *et al.*, 1964. Peu à peu, le rôle « complexant » de la matière organique soluble à l'égard du fer et de l'aluminium a été mis en évidence par de nombreuses recherches et expériences. HÉNIN et BÉTRÉMIEUX (1950) étudient les phénomènes d'oxydo-réduction du fer au cours des fermentations de diverses matières organiques et prouvent la formation de complexes organo-ferriques solubles même en présence de 10 p. 100 de CO_2Ca . SIUTA (1962) a montré que cette action complexante, non seulement favorisait les migrations, mais encore accélérât l'altération des minéraux. BLUME (1964) a pu alors opposer de façon plus précise, le « lessivage », processus d'entraînement mécanique des argiles et du fer sans intervention de la matière organique, à la « podzolisation », processus d'altération chimique des argiles et de formation de complexes solubles par la matière organique.

Très vite, il est apparu que la podzolisation était liée à la « conservation » dans le profil, de produits organiques solubles très acides, donc à la présence de type d'humus biologiquement peu actif et à décomposition lente (mor), alors que le « lessivage » était l'apanage de sols à mull biologiquement actifs : ceci du moins en climat atlantique. Mais certaines notes discordantes ont été aussi émises sur ce sujet : BLOOMFIELD (1963) a affirmé que les podzols se forment aussi bien sous forêt feuillue que résineuse, et qu'il n'était pas indispensable que l'humus soit un « mor ». La plupart des auteurs russes, tout en admettant la distinction entre les deux types de pédogenèse (FRIDLAND, 1958 ; RODE, 1964 ; RODE et RASHEVSKAYA, 1966), émettent des réserves sur leur liaison avec le type d'humus, en raison du caractère « podzolique » de certains sols à « mull » (sols derno-podzoliques et sols gris forestiers) dans lesquels les deux processus semblent se superposer plus ou moins (LEBEDEVA, 1967 ; RODIONOV et VYSOTSKAYA, 1967) : il y a là semble-t-il, un phénomène particulier, lié au climat boréal et continental. Nous essayerons de répondre à cette question dans la conclusion de ce mémoire.

Il s'agissait alors d'identifier les composés organiques solubles, responsables de la podzolisation et de rechercher leur origine (litière ou « humus » déjà évolué) et enfin, de préciser leur mode d'action. De multiples expériences de laboratoire ont été effectuées dans ce but, généralement à l'aide de dispositifs de percolation : certains auteurs ont porté leur attention sur le rôle des « extraits de litière » dans les processus de complexation (BLOOMFIELD, 1952 ; LOSSAINT, 1959) ; les autres au contraire, ont surtout étudié les « composés humiques », en particulier les « acides fulviques » tels que ceux extraits des horizons B des podzols (SCHNITZER et SKINNER, 1963 ; SCHNITZER, 1967 ; SCHNITZER et DESJARDINS, 1969).

Or, il faut bien reconnaître que les résultats obtenus sont contradictoires, et qu'ils n'ont pas permis de répondre avec précision aux questions posées. Ainsi BLOOMFIELD et LOSSAINT pensent que les extraits de litière jouent le rôle principal, mais paradoxalement, ils trouvent une action complexante plus importante pour les espèces génératrices d'un mull (Frêne, Charme) que pour les espèces qui engendrent un mor (Pin) ; il semble que ceci tienne à ce que ces auteurs, opérant en milieu

stérile, ont souvent négligé l'influence des processus de biodégradation et d'insolubilisation biologique des substances complexantes : LOSSAINT a d'ailleurs quelque peu rectifié son interprétation dans ses recherches ultérieures.

En ce qui concerne les « composés humiques ou fulviques », alors que BLOOMFIELD les considère comme inefficaces (1963), SCHNITZER au contraire admet qu'ils constituent les principaux composés responsables des phénomènes de complexation dans les sols.

Il convenait donc de reprendre ces expériences, en effectuant une comparaison plus précise avec les phénomènes naturels étudiés *sur le terrain même* et d'autre part, en tenant compte des processus de biodégradation ou d'insolubilisation biologique des agents complexants qui jouent très probablement un rôle essentiel.

Nous espérons pouvoir ainsi répondre aux trois questions suivantes : 1) Quels sont les agents complexants les plus actifs dans les sols et quelle est leur origine ? 2) Quel est leur mode d'action dans les sols à activité biologique différente (sols à mull et sols à mor) ? 3) Comment évoluent-ils dans les deux types de sol ; quel est en particulier le *processus* de biodégradation ou d'insolubilisation chimique des complexes dans les deux types de profil ?

CHAPITRE I

IDENTIFICATION DES AGENTS COMPLEXANTS ET SOLUBILISANTS VIS-A-VIS DES CATIONS

I. — ORIGINE DES AGENTS COMPLEXANTS :

RÔLE FONDAMENTAL DES COMPOSÉS ORGANIQUES SOLUBLES ISSUS DES LITIÈRES

1. Action globale des extraits aqueux de litières

Les premières expériences effectuées en vue de mettre en évidence le rôle fondamental des composés solubles originaires des litières, démontrèrent d'abord l'action globale des extraits sur des précipités colloïdaux d'hydroxyde de fer (BLOOMFIELD, 1952), sur des ions ferriques fixés sur résines échangeuses de cations (SCHNITZER et DELONG, 1952) et sur des oxydes de fer naturels présents dans les sols (LOSSAINT, 1954) ; elles mirent alors en évidence l'effet solubilisant de tous les extraits étudiés. Puis les travaux de LOSSAINT (1959) établirent bientôt une corrélation hautement significative entre le taux des matières hydrosolubles et la quantité de fer solubilisée.

2. Composition des extraits de litières

Les composés responsables de la complexation et de la solubilisation des cations à des pH où ces éléments minéraux sont normalement insolubles, peuvent appartenir à des espèces chimiquement très diverses (MORTENSEN, 1963) et un certain nombre de ces produits existent en fait dans les extraits aqueux des litières non décomposées.

Leur étude ou leur identification, effectuée récemment grâce aux méthodes chromatographiques, conduit à distinguer essentiellement les composés suivants : les premiers constituent des produits simples, de formule chimique généralement connue : acides aliphatiques, acides phénols, acides aminés, sucres et polyphénols (COULSON *et al.*, 1960 *a* et *b* ; NYKVIST, 1963 ; MUIR *et al.*, 1964 *a* ; JACQUIN et BRUCKERT, 1965 ; JUNG *et al.*, 1968). Les seconds comprennent divers composés de poids moléculaire plus ou moins élevé et de formule chimique le plus souvent incomplètement caractérisée : esters, hétérosides, polymères complexes libérant des acides phénols simples par hydrolyse alcaline (BRUCKERT *et al.*, 1967) ou acide (BLOOMFIELD et KING, 1968).

3. Action des composés présents dans les extraits de litières

1° Sucres et acides aminés.

On peut réunir en un seul groupe ces deux espèces chimiques extraites des feuilles, car d'après KAURICHEV et NOZDRUNOVA (1961), MORTENSEN (1963), MUIR *et al.* (1964 *b*), elles n'ont aucun pouvoir complexant vis-à-vis du fer et de l'aluminium.

2° Acides aliphatiques.

A l'inverse des composés précédents, les acides aliphatiques complexent et solubilisent, à des degrés divers, de nombreux cations. Cette propriété capitale est connue depuis fort longtemps des pédologues (HARRAR, 1929 ; JONES et WILLCOX, 1929 ; SMYTHIE et SCHMIDT, 1930) ; elle sert d'ailleurs de base aux principales méthodes d'extraction du fer et de l'aluminium libres des sols, qui utilisent les citrates et les oxalates (TAMM, 1922 ; DEB, 1950 ; DEMOLON, 1952 ; DUCHAUFOUR et SOUCHIER, 1966).

L'action extrêmement efficace de ces deux composés vis-à-vis des ions Fe^{++} , Fe^{+++} , $\text{Fe}(\text{OH})^{++}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ou Al^{+++} , $\text{Al}(\text{OH})^{++}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, est également corroborée par les valeurs élevées des constantes reproduites au tableau I, qui témoignent de la grande stabilité des complexes formés.

TABLEAU I

Constantes de stabilité de divers citrates et oxalates de fer et d'aluminium
(d'après RINGBOM, 1967)

Citrate	log K	Oxalate	log K
Fe^{+++}	25	Fe^{+++}	18,5
Al^{+++}	20	Al^{+++}	14,6
$\text{Al}(\text{OH})^{++}$	30,6		

Les combinaisons fer/citrate, qui font intervenir des carboxyles COOH et des hydroxyles OH , ont donné lieu assez récemment à des expériences importantes au point de vue pédologique. Il s'agit des travaux de MUIR *et al.* (1964 *b*) qui démontrent que le complexe fer citrate reste soluble et stable quel que soit le pH, jusqu'à un rapport moléculaire de 2/1 ; dans ce cas, le complexe prendrait une forme anionique, le

fer se trouvant complètement masqué à l'état ferreux. L'acide citrique peut également complexer le fer à l'état ferrique dans des rapports moléculaires métal/anion pouvant atteindre 6/1, mais les combinaisons obtenues présentent une stabilité d'autant plus faible que le pH ambiant se rapproche de 4 environ ; de plus, ces complexes très riches en fer, précipitent sous l'influence des ions calcium (LOSSAINT, 1959 ; MUIR *et al.*, 1964 *b*).

Enfin, les acides citrique et oxalique ne constituant pas les seuls acides aliphatiques présents dans les extraits aqueux des litières, les chercheurs ont comparé leur action à celle des divers autres acides. BREMNER *et al.* (1946) étudient leur pouvoir d'extraction vis-à-vis du fer et du manganèse (tabl. 2) ; KAURICHEV et NOZDRUNOVA (1961) d'une part, MUIR *et al.* (1964 *b*) d'autre part, dosent les acides aliphatiques d'extraits aqueux de litières et comparent l'aptitude de ces composés à maintenir le fer en solution.

TABLEAU 2

*Quantité de fer et de manganèse extraite d'un sol par divers acides aliphatiques et exprimée en p.p.m. du sol (d'après BREMNER *et al.*, 1946)*

Solution d'extraction	Fer (p.p.m.)	Manganèse (p.p.m.)
M/5 sodium citrate	397	520
M/5 — malate	93	36
M/5 — succinate	traces	traces
M/5 — oxalate	62	traces

D'après tous ces travaux, on peut diviser les acides aliphatiques en trois groupes suivant l'intensité de leur action complexante vis-à-vis du fer et de l'aluminium :

les acides citrique et oxalique constituent de l'avis unanime, les agents complexants les plus puissants ;

l'acide malique ne présente qu'un pouvoir complexant très moyen ;

quant aux acides succinique, lactique, quinique et shikimique, ils n'ont qu'un pouvoir de complexation faible ou nul.

3° Acides phénols et composés polyphénoliques.

Jusqu'à ces dernières années, on désignait par « polyphénols », un ensemble mal délimité de composés simples comportant plusieurs fonctions phénoliques OH et de composés aromatiques complexes de poids moléculaire plus ou moins élevé (BLOOMFIELD, 1957 ; LOSSAINT, 1957). S'il paraît encore logique de classer les produits simples parmi les polyphénols ou acides phénols *sensu stricto*, il semble par contre plus normal de ranger les substances condensées, généralement de teinte brune, parmi les polymères solubles mentionnés plus loin.

Certains composés phénoliques simples, comme les catéchines identifiées par COULSON *et al.* (1960 *a* et *b*), peuvent réduire et complexer le fer, mais leur action semble de courte durée ; en effet, les catéchines, comme la plupart des acides phénols et des polyphénols présents dans les extraits aqueux de litières fraîches, disparaissent rapidement des feuilles en décomposition (DUCHAUFOR *et al.*, 1968) par autoxyda-

tion et oxydation enzymatique au cours de leur polymérisation (BLOOMFIELD, 1963 ; JACQUIN et MANGENOT, 1964 ; MANGENOT *et al.*, 1965 ; ANDREUX, 1969).

4° Polymères solubles, précurseurs des acides fulviques.

Dès 1957, BLOOMFIELD attribue aux composés bruns solubles originaires des litières, un rôle essentiel dans le processus de réduction et d'entraînement du fer observé dans les podzols. L'auteur les désigne alors par le terme général de polyphénols mais démontre plus tard qu'il s'agit en fait d'édifices moléculaires complexes, capables de libérer par hydrolyse acide plusieurs composés phénoliques simples (BLOOMFIELD et KING, 1968).

On pense maintenant que ces composés polymérisés constituent les éléments précurseurs des *acides fulviques*, présents à l'état soluble dans les litières en décomposition (SCHNITZER et DESJARDINS, 1969), puis des *acides fulviques sensu stricto* insolubilisés dans les horizons minéraux (et même de certains « acides humiques » peu polymérisés) ; à ce stade, ils seraient formés de 4 ou 5 noyaux aromatiques portant des fonctions carboxyliques et phénoliques ; de plus, la proximité immédiate de ces deux groupements conférerait à ces molécules leur pouvoir complexant (SCHNITZER, 1969).

4. Conclusion

Dans l'état actuel de nos connaissances, on peut affirmer que, parmi les matières solubles originaires des litières fraîches ou en décomposition (A₀), il existe essentiellement deux groupes de composés capables de former avec les cations et notamment avec les sesquioxides, des complexes organo-métalliques. Il s'agit d'une part d'acides organiques simples, produits contenant généralement des fonctions OH alcooliques ou phénoliques à côté des fonctions COOH carboxyliques et d'autre part, de composés polymérisés de poids moléculaire élevé, précurseurs des acides fulviques. Mais aucune expérience tentée jusqu'à ce jour n'a permis de comparer le pouvoir complexant respectif de ces deux groupes de composés séparés d'un même extrait de feuilles.

II. — COMPLEXATION DU FER (III) PAR LES ACIDES ORGANIQUES SIMPLES ET LES COMPOSÉS POLYMÉRISÉS D'UN EXTRAIT NATUREL DE MOR

Dans le but de préciser l'action complexante vis-à-vis de l'ion ferrique, d'une part des acides organiques simples, d'autre part des composés polymérisés d'un même extrait de litière, il nous a paru important d'obtenir en premier lieu un extrait aqueux de mor, tel qu'il percole *in situ*. Ensuite, on a procédé à la séparation des deux fractions organiques définies ci-dessus et à leur caractérisation chimique.

Enfin, deux séries d'expériences ont permis d'une part de comparer l'aptitude de chaque fraction à former avec le fer des complexes solubles d'autre part, de déterminer leur pouvoir d'extraction vis-à-vis du fer d'un horizon de sol.

Toutes ces analyses, répétées au moins deux fois, ont été pratiquées également avec un extrait aqueux de feuilles de Hêtre fraîchement tombées ; les résultats obtenus dans ce cas corroborent exactement les renseignements concernant le mor.

I. Matériel et méthodes

1° Extraction de la solution de mor.

Afin d'obtenir environ 3 litres d'extrait aqueux, nous avons centrifugé à 3 500 t/mn une quantité suffisante de l'horizon A₀ d'un podzol humo-ferrugineux prélevé à Taintrux (Vosges)

(BRUCKERT et JACQUIN, 1969 a) ; après centrifugation à 18 000 t/min, l'extrait obtenu, de couleur jaune brun et de réaction acide (pH 4, 1) contenait 577 mg/l de matières hydrosolubles dont 202 mg/l de carbone.

2° Séparation et caractérisation des acides de faible poids moléculaire et des polymères.

Dans le but d'utiliser une technique ne modifiant pas la nature des produits solubles, nous avons procédé à plusieurs essais de séparation soit par chromatographie sur colonne (Séphadex, silice), soit en employant les propriétés des résines échangeuses d'ions. Les résultats, contrôlés par la caractérisation physico-chimique des substances séparées, ont montré que la fixation sélective des anions sur Dowex 1 $\times$ 8 correspondait à la technique la plus satisfaisante. *Les acides organiques présents dans la fraction anionique* sont séparés par chromatographie sur colonne et dosés selon les techniques décrites par BRUCKERT (1970) ; *les matières hydrosolubles initiales et les polymères* sont caractérisés à l'aide des spectres I. R.

3° Étude du pouvoir complexant d'une solution organique vis-à-vis du fer (III).

En vue de mettre en évidence la formation de complexes hydrosolubles entre le fer et un agent chélatant, nous avons choisi une méthode spectrophotométrique, dite des variations continues (JOB, 1928 ; VOSBURGH et COOPER, 1941 ; SCHNITZER et SKINNER, 1963 ; COURPRON, 1967 ; RINGBOM, 1967). Son principe fait intervenir les différences d'absorption Y existant entre un complexe et ses deux composants pris séparément. Chaque solution organique A correspondant à l'extrait initial dilué au cinquième et une solution ferrique B (0,2 M 10^{-3} dans $\text{NO}_3\text{H}_2\text{O}$, 1 M) sont mélangées dans une série de rapports R tels que le nombre total de ml soit constant ; la densité optique des mélanges et des composants A et B est mesurée à 260-280-325-345-365 m μ ; à chaque longueur d'onde les différences d'absorption Y sont portées sur un graphique en fonction de R ; la valeur maximum de Y correspond à la plus grande concentration de complexe formé et R détermine le nombre de ml de solution complexante A qui se combine à 1 ml de solution ferrique B.

4° Extraction du fer par les solutions organiques étudiées.

Un horizon d'accumulation naturellement riche en sesquioxides (B_{fe} de podzol) est agité deux heures en présence d'eau ou des solutions d'anions et de polymères ; après centrifugation, on mesure la densité optique des extraits et on dose par absorption atomique, le fer mis en solution.

2. Résultats et discussion

1° Caractérisation des solutions organiques.

La solution d'anions contient plusieurs acides organiques dont les concentrations figurent au tableau 3. Parmi ces anions, nous soulignerons l'importance des acides citrique, oxalique et malique, en raison de leur pouvoir complexant élevé.

TABLEAU 3

Quantité des divers acides organiques présents dans l'extrait de mor

Acide citrique	2 675 $\mu\text{g/l}$	Acide malonique	1 025 $\mu\text{g/l}$
Acide malique	4 850 —	Acide acétique	1 425 —
Acide oxalique	7 750 —	Acides succinique et lactique	5 925 —

Solution de polymères : les matières hydrosolubles de l'extrait de mor permettent l'établissement du spectre IR représenté à la figure 1 (a) ; les polymères issus de la solution de mor débarrassée des cations et des anions fournissent le spectre IR figuré en 1 (b). Par comparaison avec le tracé 1 (a), on observe une augmentation des fonctions phénoliques OH et carboxyliques COOH. On vérifie ainsi que le traitement de

l'extrait de mor par des échangeurs d'ions a pour résultat la libération de fonctions salifiées et on est en droit de penser que la structure des polymères est tout à fait comparable à celle des matières solubles initiales.

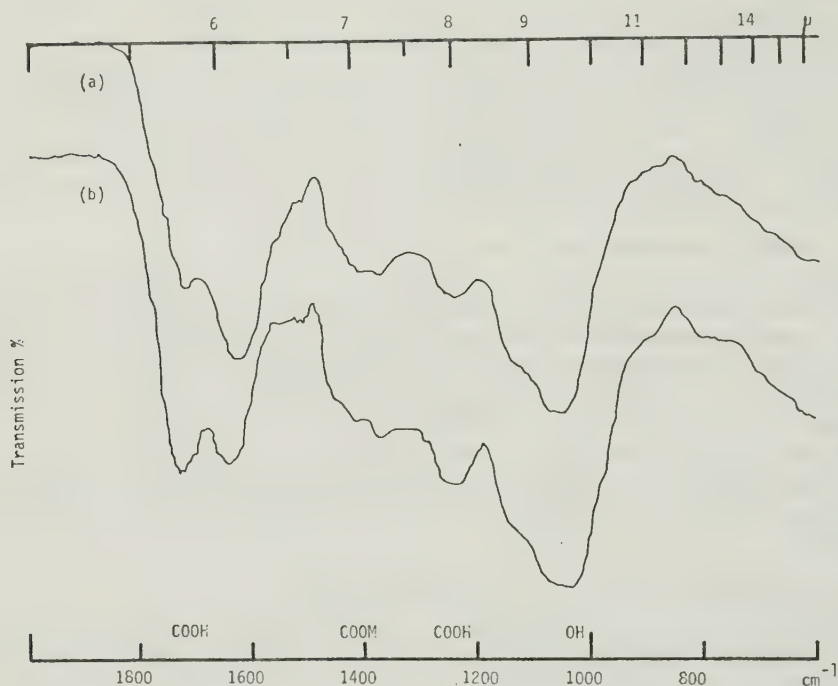


FIG. 1. — Spectres IR des matières hydrosolubles (a) et des substances polymérisées (b) d'un extrait de mor

2° Étude de la formation des complexes organo-ferriques.

Les valeurs maximum de Y observées pour les complexes correspondant aux diverses solutions organiques permettent de calculer les résultats rassemblés au tableau 4. On constate que si le pouvoir complexant d'un extrait de mor provient des anions de faible poids moléculaire et des polymères, les premiers cités présentent une action beaucoup plus importante (plus des deux tiers).

TABLEAU 4

Complexation du fer III par les diverses solutions organiques étudiées

Fer complexé exprimé en	Fer complexé par la solution de			
	1 = anions	2 = polymères	3 = 1 + 2	Mor non traitée
mg/l	9,28	3,94	13,22	13,56
% de 3	70,2	29,8		

3° Libération des sesquioxides à partir d'un horizon de sol.

Le pouvoir d'extraction des anions et des polymères vis-à-vis du fer présent dans un horizon B_{fe} de podzol est comparé à celui de l'eau (tabl. 5).

TABLEAU 5

Extraction du fer d'un horizon B_{fe} de podzol par diverses solutions et variation de densité optique des extraits

Solutions d'extraction	Fer extrait exprimé en			Densité optique à 325 mμ	
	mg/l	mg/l Témoin déduit	% de 3	avant extraction	de l'extrait obtenu
Eau = témoin	0,53			0,0	0,162
1 = anions	2,34	1,81	75	0,135	0,630
2 = polymères ...	1,13	0,60	25	1,150	0,360
3 = 1 + 2		2,41			

Cette expérience vérifie les résultats précédents (tabl. 4) ; en effet, le fer mis en solution par les anions atteint 75 p. 100 du fer mobilisé au total ; donc, l'action complexante de ces composés est trois fois plus élevée que celle des polymères. D'autre part, nous observons des variations considérables de la densité optique des solutions, *variations liées à la concentration de matière organique*.

La densité optique de la solution de polymères a diminué, ce qui implique une fixation de ces composés par le sol ; on assiste donc simultanément à une faible libération de fer, probablement due aux produits les moins polymérisés, et à une insolubilisation de composés organiques de poids moléculaire élevé ; ce dernier processus qui pourrait être attribué à l'action des sesquioxides présents en quantité abondante dans l'horizon B_{fe} , rappelle de façon évidente l'insolubilisation énergétique des composés aromatiques étudiés par BLOOMFIELD et KING (1968), par formation de complexes floculés (LOSSAINT, 1957) ou par adsorption sur les oxydes ferriques (KYUMA et KAWAGUCHI, 1964 ; ADACHI, 1964 ; KING et BLOOMFIELD, 1966 et 1968).

A l'opposé, la densité optique de la solution d'anions a fortement augmenté, traduisant ainsi un enrichissement de la phase liquide en substances absorbantes ; cet effet de solubilisation dû aux acides organiques a déjà été observé par GALLAGHER et WALSH (1943) et par SCHNITZER et SKINNER (1964). Les anions semblent donc favoriser la mobilité de certains polymères en les déplaçant de leurs combinaisons peu solubles avec les métaux.

3. Conclusion

Avant de tirer les conclusions qui s'imposent, rappelons que les résultats ci-dessus concernant un extrait de mor, sont parfaitement reproductibles avec un extrait de feuilles de Hêtre. On peut donc penser que les solutions percolant à travers les litières forestières fraîches ou en décomposition et notamment celles qui traversent des mor épais, s'enrichissent en composés organiques capables de former des com-

plexes hydrosolubles avec les cations. Nos expériences montrent que si le pouvoir complexant d'un extrait de mor peut être attribué aux anions de faible poids moléculaire et aux substances polymérisées, les premiers présentent une action trois fois plus importante.

D'autre part, dans les sols, les anions simples joueraient non seulement un rôle considérable dans la mobilisation du fer, mais encore favoriseraient la migration des polymères, énergiquement insolubilisés par les sesquioxydes.

Pour ces raisons, il convient maintenant de déterminer *in situ* les acides organiques présents dans différents sols et de suivre leur évolution au cours d'un cycle de végétation.

CHAPITRE II

RECHERCHES DE TERRAIN : ÉVALUATION QUANTITATIVE DES AGENTS COMPLEXANTS ACTIFS DANS LES SOLS A MULL ET DANS LES SOLS A MOR

Le but général de ces déterminations consiste à comparer : 1) la composition en acides organiques de litières génératrices d'un mull ou d'un mor. 2) la répartition quantitative des acides organiques dans quelques sols forestiers, caractérisés par les deux types d'humus. 3) la production annuelle des agents complexants actifs dans un sol brun lessivé et dans un podzol humo-ferrugineux.

L'étude des acides organiques portera essentiellement sur les composés mis en solution par l'eau, car c'est naturellement sous forme de sels et de combinaisons complexes solubles ou pseudo-solubles qu'ils interviennent dans les processus de lessivage et de podzolisation ; pour cette raison fondamentale l'utilisation de l'eau en tant que solvant d'extraction est parfaitement justifiée.

I. — ACIDES ORGANIQUES SOLUBLES ORIGINAIRES DE LITIÈRES GÉNÉRATRICES D'UN MULL OU D'UN MOR

Bien que le matériel végétal retournant au sol chaque année ne soit pas le seul élément conditionnant la formation d'un type d'humus déterminé, il est généralement admis de considérer comme « *améliorantes* » certaines litières qui favorisent la constitution d'un mull et comme « *acidifiantes* » (bien que le terme soit en fait impropre), celles qui engendrent un mor. Dans cette optique bien précise, on n'envisagera ici que la composition en acides organiques d'une matière première avant transformation physico-chimique (lessivage) ou biologique (décomposition) sous l'effet de facteurs externes.

1. Matériel et méthodes d'étude

1° Choix des litières.

Afin d'établir une comparaison entre des stations caractérisées soit par un humus de type mull, soit par un humus de type mor, on a choisi les litières mentionnées ci-dessous :

Litières dites « améliorantes » : Feuilles de Chêne (*Quercus sessiliflora*)
 Feuilles de Hêtre * (*Fagus sylvestris*)
 Feuilles de Fétuque (*Festuca silvatica*)

Litières dites « acidifiantes » : Pseudophylles de Sapin (*Abies pectinata*)
 Pseudophylles de Pin (*Pinus sylvestris*)
 Rameaux de Callune (*Calluna vulgaris*)

Les feuilles de Chêne d'une part, celles de Hêtre et de Fétuque d'autre part, constituent le matériel végétal quasi total de deux litières améliorantes, l'une correspondant à un sol brun lessivé à mull actif (Grande-Fraize, Meurthe-et-Moselle), l'autre à un sol brun à mull acide (Col du Haut-Jacques, Vosges).

Les débris de Pin et de Callune représentent l'essentiel de la litière acidifiante d'un podzol humo-ferrugineux à mor (Taintrux, Vosges). Quant aux pseudophylles de Sapin, on les range habituellement parmi les litières acidifiantes, mais notons que ce matériel se trouve également associé aux feuilles de Hêtre et de Fétuque dans les stations vosgiennes à mull acide.

De cette façon, on met en parallèle non seulement des litières forestières provenant de l'étage dominant, mais encore celles formant le tapis herbacé caractéristique de sols à mull et à mor. Pour des raisons pratiques, ces sols sont décrits et analysés au chapitre suivant.

2° Méthodes d'études.

En vue de comparer les feuilles à un stade sensiblement identique de leur cycle végétatif, on s'est attaché à récolter le matériel d'étude en une seule fois, au début de la retombée annuelle des litières (novembre) ; on a prélevé environ 1 kg de débris végétaux en plusieurs points choisis au hasard, sur une surface de 300 m² ; on a procédé à l'homogénéisation et à l'analyse de l'humidité de chaque échantillon, puis à l'extraction des composés solubles par percolation à l'eau froide pendant 6 heures, sur 25 à 100 g de matériel ; le volume d'eau recueilli est égal à 10 fois ce poids. L'isolement et le dosage chromatographique des acides sont effectués selon des méthodes décrites par BRUCKERT (1970).

2. Résultats

Tous les extraits contiennent, à quelques exceptions près, les mêmes acides, mais en quantité très variable suivant l'espèce végétale (tabl. 6). On note surtout l'influence de l'espèce végétale dans l'opposition qui existe entre litières feuillues et litières résineuses, les premières étant en automne beaucoup plus riches en acides organiques que les secondes. Cette opposition peut être étendue aux débris de la strate herbacée — feuilles de Fétuque et rameaux de Callune — mais dans ce cas, c'est la litière améliorante (Fétuque) qui devient le matériel le moins riche en acides.

Par comparaison entre les composés aliphatiques et les composés phénoliques, on constate une nette prédominance quantitative des premiers sur les seconds et cette observation s'applique notamment aux acides citrique, malique et quinique.

3. Discussion et conclusion

Ces résultats complètent les renseignements obtenus par BLOOMFIELD (1952) et LOSSAINT (1959) sur le pouvoir complexant vis-à-vis du fer d'extraits de litières fraîches : en effet, les extraits de litières « non podzolisantes » (Chêne, Hêtre) se révèlent

(*) En fait, ce type de litière fait transition avec la série suivante (TOUTAIN, 1970).

in vitro plus actifs pour complexer le fer que des extraits de litières « podzolisantes » (Pin, Sapin), ce qui s'explique parfaitement par le fait que les acides organiques simples possèdent, par comparaison avec les autres constituants des extraits aqueux, plus des 2/3 du pouvoir complexant de ces solutions (chapitre I). Mais ces mêmes résultats n'expliquent pas les observations faites en milieu naturel où les litières des « mull » sont moins podzolisantes que les litières des « mor ».

TABLEAU 6

Composition des litières fraîches : Quantité des divers acides aliphatiques et phénols hydrosolubles, exprimée en p.p.m. du poids de litière sèche à 105°C

Nature de l'acide	Litières fraîches améliorantes			Litières fraîches acidifiantes		
	Chêne	Hêtre	Fétuque	Sapin	Pin	Callune
<i>Aliphatiques :</i>						
Malique	1 320	6 560	285	67	101	227
Citrique	975	1 310	642	363	404	1 136
Oxalique	630	289	140	107	154	236
Succinique	65	290	89	traces	traces	93
Lactique	traces	traces	63	traces	0	traces
Glucuronique	20	145	53	traces	traces	47
Quinique	non dosé	513	0	255	333	2 360
<i>Phénols :</i>						
Vanillique	72	88	12	11	30	23
p-hydroxybenzoïque	45	31	3	4	25	19
p-coumarique	37	48	7	33	20	35
Caféique	10	260	1	7	25	128
Gentisique	18	23	0	4	8	47
Gallique	160	17	traces	3	23	76
Chlorogénique	120	85	traces	11	22	276
Férulique	9	20	12	13	20	26
Protocatéchique	15	21	0	3	15	14

En fait, pour résoudre le problème, il convient de suivre l'évolution saisonnière des agents complexants actifs dans les humus et les horizons minéraux sous-jacents, en tenant compte des facteurs biologiques et physico-chimiques du milieu.

II. — RÉPARTITION QUANTITATIVE DES ACIDES ORGANIQUES DANS QUELQUES SOLS A MULL ET A MOR

Il s'agit maintenant de comparer la composition en acides organiques d'horizon de sols où ces agents complexants ont pu s'infiltrer après lessivage de litière en cours de décomposition.

1. *Choix des sols et méthodes d'étude*

1° *Description sommaire et caractérisation des sols.*

Sol brun acide.

Situation : Forêt communale de Mortagne (Col du Haut-Jacques), Vosges — Altitude 600 m — Roche-mère : grès « intermédiaire » — *Végétation :* Sapinière à Hêtre (Fétuque).

Profil.

- L : Litière à décomposition assez rapide.
 A₁ (0-10) : Mull brun foncé, à structure finement grumeleuse et texture sableuse, traversé de nombreuses racines de *Festuca silvatica*.
 A₂ (10-50) : Brun violacé, structuré en petits grumeaux ; texture sableuse ; transition diffuse avec BC.
 BC (50-65) : Brun violacé, roche-mère en décomposition ; transition diffuse avec le grès « intermédiaire » plus rose.

Sol brun lessivé.

Situation : Forêt de Haye (Grande-Fraize, M. & M.) — Altitude 340 m — roche-mère : marnes aaleniennes. Végétation : chênaie à espèces caractéristiques du mull eutrophe et mésotrophe.

Profil.

- L : Litière à décomposition rapide.
 A₁ (0-8) : Mull actif brun, finement grumeleux, très poreux ; texture limoneuse ; racines nombreuses.
 A₂ (8-30) : Brun clair à structure grumeleuse plus fine ; porosité plus faible ; texture limono-argileuse.
 B (30-50) : Ocre jaune ; structure polyédrique à enrobements brillants ; texture limono-argileuse.
 B_g (50-55) : Horizon limono-argileux, dont la structure polyédrique tend à disparaître (fondue) ; compacité plus élevée qu'en B, marques de marmorisation et concrétions de Mn-Fe abondantes.
 C : Marnes aaleniennes plus ou moins décomposées et contenant des cailloux calcaires.

Sol ocre podzolique.

Situation : Forêt communale de Bruyère, Vosges — Altitude 500 m — exposition Sud-Ouest. Roche-mère : grès vosgien — Végétation : Pin sylvestre (40 p. 100), Chêne (50 p. 100), Hêtre, Callune.

Profil.

- A₀ (0-4) : Moder passant au mor fibreux sous les vieux pins ; lacs de racines d'Éricacées.
 A₁ (2-10) : Gris foncé, sableux, particulière : quartz décoloré, individualisé par rapport à la matière organique, taches cendreuse.
 B_h (10-15) : Brun ocre à taches marron diffuses, dues à une accumulation de composés humiques. Structure pelliculaire.
 B_{fe} (15-45) : Ocre vif ; structure pelliculaire : grains de quartz enrobés. Racines bien réparties jusqu'à la roche-mère.
 C : Grès rose en décomposition.

Podzols humo-ferrugineux.

Dans ce cas, on a choisi trois podzols situés soit sur grès vosgien (Biffontaine et Taintrux), soit sur granite de Kagenfels (Barembach). La description du profil type correspond au sol de Biffontaine.

Situation : Forêt communale de Biffontaine (Vosges) — Altitude 500 m — exposition Sud — roche-mère : grès vosgien — Végétation : Pin sylvestre, Callune, Myrtille.

Profil.

- A₀ (0-8) : Mor fibreux brun noir, composé des couches L, F₁ et F₂ bien développées et d'un horizon H de faible épaisseur. Feutrage dense de racines d'Éricacées.
 A₁ (5-8) : Gris noir à structure particulière : riche en matière organique juxtaposée aux grains de quartz.
 A₂ (8-55) : Décoloré, cendreuse ; texture sableuse meuble ; structure particulière, traînées grisâtres humifères et taches blanchâtres.
 B_h (55-60) : Brun noir, horizon d'accumulation humique ; friable ; structure pelliculaire.
 B_{fe} (60-70) : Alios durci rouille vif, passant progressivement à la roche-mère rose.

Les résultats analytiques les plus caractéristiques de tous ces profils figurent au tableau 7.

2° Méthodes d'étude.

On a prélevé les horizons des profils étudiés en automne, à la fin de la retombée annuelle des feuilles. L'échantillonnage étant fait au hasard, en plusieurs points de récolte, chaque horizon

homogénéisé a été traité selon les techniques décrites antérieurement, en vue d'extraire les composés solubles dans l'eau et de doser les acides organiques.

TABLEAU 7

Analyses des sols (p. 100 de terre sèche à l'air)

Sols		pH (H ₂ O)	S ⁽¹⁾ pH 7	T ⁽¹⁾ pH 7	S/T	C	N	C/N	Argile	Fer libre
<i>Sol brun acide</i>	{ A ₁	4,2	2,2	10	22	2,34	0,14	16,7	10	0,55
	{ A ₂	4,8	1,2	6,3	19,2	0,86	0,07	12,2	6	0,71
	{ BC	4,9	—	—	—	0,44	0,05	8,8	10,5	0,99
<i>Sol brun lessivé</i>	{ A ₁	5,4	12,02	16,15	73,2	2,68	0,25	10,7	22,6	2,28
	{ A ₂	4,25	4,20	15	28,0	2,10	0,13	16,1	29,1	2,77
	{ B	4,8	8,86	17,75	49,8	1,27	0,09	13,8	35,6	3,39
<i>Sol ocre podzolique</i>	{ A ₁	3,4	1,28	19,9	6,4	8,52	0,28	30,4	4,0	0,23
	{ B _h	4,4	0,28	7,4	3,8	2,49	0,06	41,5	7,3	0,43
	{ B _{Fe}	4,5	0,27	5,6	4,8	0,97	0,03	29,4	7,7	0,62
<i>Podzol humo-ferrugineux</i>	{ A ₀	3,8	3,02	43,7	6,9	19,9	0,84	24,0	—	0,11
	{ A ₁	3,1	1,00	37,5	2,66	10,25	0,30	34,2	—	0,13
	{ A ₂	4,9	0,21	1,8	11,6	0,27	0,03	9,0	1,7	0,06
	{ B _h	4,1	0,28	15,6	1,7	2,58	0,14	18,4	11,5	0,35
	{ B _{Fe}	4,7	0,22	8,7	2,5	1,01	0,04	25,2	2,7	0,49

(1) m. e./100g.

2. Résultats

Considérons en premier lieu, la distribution générale des acides à l'intérieur de chaque profil (tabl. 8) ; on se rend aisément compte qu'il existe une divergence d'évolution capitale entre sols bruns lessivés ou acides et sols podzoliques : en effet, les premiers sont caractérisés par une diminution extrêmement brutale du taux des acides au niveau des mull ; les seconds, au contraire, sont marqués par une décroissance beaucoup plus atténuée des taux d'acides et même par une légère augmentation de ces composés en B_h. Cette répartition apparaît de façon encore plus évidente à l'examen du graphique 2 où sont représentées les sommes des acides organiques en fonction des profondeurs. En raison des valeurs soit élevées (litières), soit faibles (humus) des sommes observées pour les sols à mull, on a utilisé une échelle logarithmique pour figurer ces chiffres.

Effectuons maintenant un examen plus approfondi des résultats et pour cela comparons les humus aux litières d'une part, les horizons profonds aux horizons A₁ d'autre part.

Comparaison des litières et des humus (tabl. 9).

Si on exprime en pourcentage la somme des acides des horizons A₁ par rapport à celle des litières, on constate que ce taux est soit faible (inférieur à 3) dans le cas d'un mull, soit élevé (supérieure à 25) dans le cas d'un moder ou d'un mor.

TABLEAU 8

Répartition des acides aliphatiques et phénols hydrosolubles dans les profils étudiés
(mois de prélèvement : novembre)

Sol — Horizon Profondeur	Acides exprimés en p.p.m. du poids de sol sec à 105°C								
	mal. (1)	cit.	oxal.	succ.	lact.	gluc.	van.	p-hb.	p-cou.
<i>Sol brun acide</i>									
Litière (Hêtre)	1 160	232	157	684	93	21	35,6	30,1	28
A ₁ (mull acide 0-10 cm) ..	5	7,7	9	11	9,2	tr.	0,55	0,3	0,05
<i>Sol brun lessivé</i>									
Litière (Chêne)	197	142	125	221	98	72	11,5	8,6	6,5
A ₁ (mull 0-8 cm)	tr.	tr.	4	12	8,5	0	tr.	0,15	tr.
A ₂ (8-30 cm)	0	0.	0,5	tr.	tr.	0	0	tr.	0
B (30-55 cm)	0	0	tr.	tr.	tr.	0	0	tr.	0
<i>Sol ocre podzolique</i>									
Litière (Pin-Chêne)	26	84	57	42	18	24	7,5	3,2	2,9
A ₁ (moder 2-10 cm)	8	36	15,6	14	7	5,3	1,05	0,17	tr.
B _h (10-20 cm)	tr.	4	4,5	tr.	tr.	tr.	0,05	0,01	0
B _{fe} (20-45 cm)	0	2	4	tr.	tr.	0	0,01	0	0
<i>Podzol humo-ferrugineux</i>									
A ₀ (mor 0-5 cm)	15	46	27	35	23	18	2,6	2,3	1,5
A ₁ (mor 5-8 cm)	5	16	10	10	3	4,5	0,75	0,15	tr.
A ₂ (8-55 cm)	tr.	3	2	tr.	tr.	tr.	0,05	0,04	tr.
B _h (55-60 cm)	0	5	3	tr.	tr.	0	0,08	0,04	tr.
B _{fe} (60-70 cm)	0	2	2	tr.	tr.	0	0,02	0,01	0

(1) Nous désignons les acides par les abréviations suivantes :

mal. : malique ; cit. : citrique ; oxal. : oxalique ; succ. : succinique ; lact. : lactique ; gluc. : glucuronique et galacturonique ; van. : vanillique ; p-hb. : *p*-hydroxybenzoïque ; p-cou. : *p*-coumarique.

Comparaison des humus et des horizons profonds (tabl. 10).

Si on rapporte en pourcentage la somme des acides des horizons profonds (A et B) à celle des horizons A₁, on observe encore des teneurs très faibles dans les sols à mull et à l'opposé, des taux élevés en faveur des sols podzoliques. On peut donc penser que la migration des acides organiques est pratiquement nulle à travers un profil de sol brun lessivé ou acide ; au contraire, il semble évident que ces composés s'infiltrèrent dans les horizons profonds des profils podzoliques.

3. Conclusion

Nos résultats font apparaître qu'il existe une corrélation très significative entre le devenir des acides organiques dans les sols étudiés (sol brun lessivé ou acide ; sol ocre podzolique ou podzol) et les types d'humus fondamentaux : les divergences d'évolution observées seraient étroitement liées aux différences d'activité biologique de ces milieux.

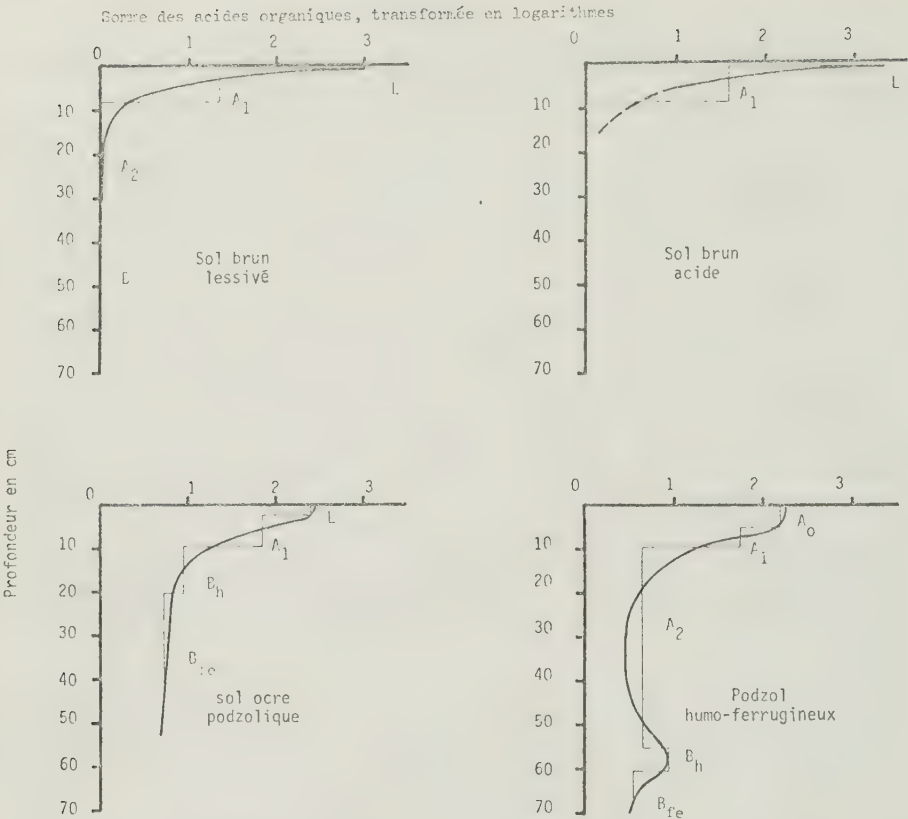


FIG. 2. — Répartition des acides organiques hydrosolubles dans les profils étudiés.

TABEAU 9

Comparaison des litières et des humus : somme des acides exprimée en p.p.m. du poids sec à l'air

Somme des acides extraits des :	Sols à mull		Sols à moder et à mor	
	Sol brun acide	Sol brun lessivé	Sol ocre podzolique	Podzol humu-ferrugineux
a) Litières	2 441	880	265	170
b) Humus	42,8	24,6	87	49,4
c) = b % de a	1,8	2,8	33	29

Dans un humus de type mull, les acides organiques disparaîtraient rapidement sous l'influence minéralisatrice d'une microflore très active.

A l'opposé, dans un moder ou un mor, caractérisés par une faible activité biologique, les acides auraient une durée d'existence assez longue et, semble-t-il, suffisante pour permettre leur lessivage en profondeur ; dans ce cas, on peut imaginer que ces composés formeraient des complexes solubles avec le fer et l'aluminium.

TABLEAU 10

Comparaison des humus et des horizons profonds : somme des acides exprimée en p.p.m. du poids sec à l'air

Somme des acides extraits des :	Sols à mull		Sols à moder et à mor	
	Sol brun acide	Sol brun lessivé	Sol ocre podzolique	Podzol hummo-ferrugineux
a) Humus	42,8	24,6	87	49,4
b) Horizons profonds :				
A ₂ et B	non dosé	0,5 *		
A ₂ , B _h et B _{fe}			14,5	17,2
c) = b % de a		2	16,7	35

(*) Quantité extraite de l'horizon A₂ seul, l'horizon B argillique ne contenant que des traces d'acides.

III. — ÉVOLUTION SAISONNIÈRE DES ACIDES ORGANIQUES OU BILAN DE LA PRODUCTION ANNUELLE D'ÉLÉMENTS COMPLEXANTS DANS UN SOL A MULL ET DANS UN SOL A MOR

Partant de l'étude des matières hydrosolubles, on vient de montrer le rôle prépondérant joué par les acides organiques simples dans la complexation du fer. Il paraissait alors logique de comparer la composition en agents complexants de litières fraîches améliorantes et acidifiantes ; mais les résultats obtenus conduisaient à une contradiction, car les litières génératrices de mull s'avéraient plus riches en éléments complexants que les litières génératrices de mor.

En fait, de telles expériences qui déterminent la composition interne des litières à un instant donné, ne peuvent expliquer les observations faites en milieu naturel ; en effet, elles négligent l'action des facteurs écologiques capables d'agir sur la durée d'existence des agents complexants :

- intensité de l'activité microbiologique du milieu ;
- vitesse de décomposition des litières ;
- devenir des acides organiques au cours des transformations chimiques et biologiques des matières végétales.

L'étude de la répartition des acides organiques dans les profils apporte déjà une réponse partielle à ce problème ; mais en vue d'établir un bilan précis des processus intervenant *in situ*, il convient maintenant d'évaluer sur le terrain la production

annuelle d'acides organiques, c'est-à-dire la quantité effective d'éléments complexes s'infiltrant à travers les horizons minéraux dans les sols à mull et à mor ; d'autre part, il semble indispensable d'expliquer les résultats obtenus sur le terrain par des expériences d'incubation *in vitro* des horizons étudiés.

1. *Recherches effectuées sur le terrain : évolution des horizons en place*

A. — *Choix des sols et du matériel d'étude.*

Afin de suivre l'évolution saisonnière des acides organiques, nous avons choisi des horizons appartenant à deux sols décrits et analysés au chapitre précédent. Il s'agit :

- 1) d'une litière de Chêne ou litière du mull à décomposition rapide, et d'un mull actif de sol brun lessivé (Grande-Fraize) ;
- 2) d'une litière de Pin ou litière du mor (fraction L d'un xéromor fibreux comprenant les couches LFH) et d'un horizon A₁ (base du mor) de podzol humo-ferrugineux (Biffontaine, Vosges).

B. — *Méthodes d'étude.*

1. *Dates de prélèvement et traitement du matériel.*

Le choix des dates tient compte des saisons et de périodes caractérisées par un facteur dominant tel le gel, la sécheresse... Les récoltes s'échelonnent aux époques suivantes :

- 1964 : Novembre au moment de la chute des feuilles de Chêne (4,8°C) ⁽¹⁾.
 1965 : Janvier, en période de gel (0,3°C).
 Avril, par temps humide (9,3°C).
 Juillet, au cours d'une période sèche (18°C).
 Septembre, avant la chute des feuilles, pendant une période pluvieuse (14,8°C).
 Novembre, à la chute des feuilles (4,8°C).
 Décembre, au cours d'un hiver pluvieux (1,1°C).
 1966 : Février, pendant une période pluvieuse (2,1°C).

Les prélèvements sont effectués en plusieurs points choisis au hasard, sur une surface de 300 m² et ensuite homogénéisés ; nous récoltons respectivement : environ 600 g de litière de Chêne, 1000 g de la fraction L du mor et 1 500 g des horizons A₁.

2. *Détermination des acides hydrosolubles.*

L'extraction et le dosage des acides organiques par chromatographie ont été effectués selon un protocole déjà décrit.

3. *Détermination du poids des litières à l'hectare.*

Cette évaluation *absolument essentielle*, permettra ultérieurement le calcul de la quantité d'acide libérée à l'hectare.

3. 1. *Litière de Chêne.*

La méthode de mesure la plus utilisée consiste à ramasser à l'aide d'un cadre de 50 × 50 cm, dix échantillons prélevés au hasard (VAN DER DRIFT, 1963) ; il suffit alors de déterminer le poids de matière sèche à l'air. L'utilisation statistique des résultats permet de calculer le poids moyen de litière à l'hectare.

La litière étudiée, composée de feuilles de Chêne (80 p. 100) et de celles du sous-bois (Charme, Hêtre, Érable) fournit un poids moyen de 3,4 t/ha ± 0,37.

3. 2. *Mor : fractions L et F + H.*

On sait que les pseudophylles de Pin ne tombent pas saisonnièrement, mais que leur chute s'échelonne sur un cycle de végétation (KENDRICK, 1958) ; d'autre part, les aiguilles de Pin et les apports de Callune, en raison de leur faible taux de décomposition, donnent naissance à un mor que nous subdivisons en deux fractions :

- L (3 cm) sur laquelle porte notre étude,
- F + H (3 cm, H très peu développé),

.....⁽¹⁾ Température mensuelle moyenne à Nancy.

Pour déterminer le poids de mor à l'hectare, MAC FEE et STONE (1965) mesurent la densité apparente et l'épaisseur de l'horizon organique, puis en déduisent le tonnage à l'hectare. Dans le cas de notre expérience, les résultats ainsi obtenus sont exprimés ci-dessous :

Horizons	Épaisseur (cm)	Densité (kg/dm ³)	Poids (t/ha)
Mor L	3	0,12	36 ± 3
Mor F + H	3	0,15	45 ± 4

Les chiffres observés pour le mor et pour la litière précédente sont en accord avec les mesures effectuées habituellement (REMEZOV, 1961 ; WITTICH, 1963).

4. Vitesse de décomposition des litières.

4. 1. Litière de Chêne.

Les feuilles de Chênes en mélange avec celles du sous-bois, disparaissent presque complètement chaque année ; leur vitesse de décomposition étroitement liée à l'activité biologique du milieu, varie avec la saison : forte au printemps et en été, elle est moins élevée en automne et faible en hiver ; elle est exprimée ci-dessous, parallèlement aux variations de poids de la litière, en pour cent du tonnage initial.

	Novembre	Janvier	Avril	Juillet	Septembre
P.100 restant	100	95	75	45	25
t/ha	3,4	3,23	2,55	1,53	0,85

4. 2. Mor : litière de Pin.

Comparée à celle des feuilles de Chêne, la décomposition des aiguilles de Pin est beaucoup plus lente. KENDRICK et BURGESS (1962) suivent leur désagrégation et observent qu'elles mettent 7 à 10 ans pour parvenir au stade humifié. Il est donc possible, dans le cadre de cette étude annuelle, de considérer comme constante la masse du mor.

5. Expression des résultats.

La quantité d'acides hydrosolubles est exprimée à la fois par rapport au poids de matière sèche et par rapport à l'hectare. Dans le premier cas, les résultats traduisent la richesse en acides du matériel analysé ; dans le second, les chiffres permettent de comparer, à surface égale, la quantité d'acide effectivement libérée par chaque litière et pouvant intervenir dans les processus pédogénétiques.

C. — Résultats des recherches effectuées sur le terrain.

I. Résultats exprimés en poids par rapport à la matière sèche (tabl. II).

I. 1. Comparaison des litières.

La première récolte a été effectuée fin novembre, à l'époque où la majeure partie des feuilles se trouve sur le sol ; dans ces conditions de départ, les acides organiques

dosés représentent des composés issus de litières en voie de transformations physico-chimiques et biologiques. On constate essentiellement que la litière de Chêne libère une quantité d'acides 5 à 10 fois supérieure à celle de la litière de Pin.

Au cours de la décomposition, l'évolution générale des acides est nettement différente dans les deux milieux : dans la litière du mull, la quantité d'acide observée diminue ou subit des fluctuations importantes, alors que dans celle du mor, le taux des acides varie peu ou tend à augmenter. Dans le détail, ces variations traduisent : d'une part une dégradation des acides ; celle-ci s'avère beaucoup plus intense dans le cas du Chêne ; d'autre part, dans les deux milieux, une synthèse des acides oxalique, succinique, lactique et phénoliques et dans le milieu podzol, une synthèse d'acide citrique.

TABLEAU II

Évolution saisonnière : quantité des divers acides rapportée au poids de matière sèche à l'air

Échantillon Date de prélèvement	Acides en p.p.m. du poids sec à l'air								
	mal. (1)	cit.	oxal.	succ.	lact.	gluc.	van.	p-hb.	p-cou.
<i>Litière de Chêne :</i>									
Novembre	152	110	103	133	107	80	12,8	7,3	6,6
Janvier	34	68	95	143	105	55	3,9	3,25	3,7
Avril	30	35	80	52	12	25	4,95	3,85	4,67
Juillet	tr.	tr.	110	170	190	5	2	2,15	0,25
Septembre	tr.	tr.	75	tr.	41	tr.	1,1	3,4	tr.
<i>Mull :</i>									
Novembre	tr.	tr.	3	10,5	9,5	0	tr.	0,15	tr.
Janvier	3	2	5	34	12	0	0,28	0,25	tr.
Avril	3	4	2	32	10	0	0,40	0,29	0,12
Juillet	0	tr.	7,5	6,3	tr.	0	0,14	0,16	tr.
Septembre	tr.	tr.	10	4	tr.	0	0,05	0,03	tr.
<i>Mor : litière :</i>									
Novembre	11	21	18	34	27	13	1,58	1,56	0,7
Janvier	7	14,5	29,3	36,3	29,8	16,5	4,03	1,46	1,4
Avril	5	79	43	46,5	33,5	29,5	6,95	2,12	3,3
Juillet	3	50,3	55	45	71,6	16,6	1,05	0,27	0,5
Septembre	10,7	72,8	40	42,5	88,3	19	2,64	0,70	1,2
<i>Mor : A₁ :</i>									
Novembre	3	11	7	10	3	5	0,53	0,10	tr.
Janvier	4	25	10	7,6	tr.	3	1,03	0,16	tr.
Avril	3	23	12	8,7	tr.	7,3	0,80	0,23	0,17
Juillet	2	24,7	13,3	13,8	4	5	0,83	0,24	0,05
Septembre	1	22,5	14	30,2	8	3,6	1,91	0,28	0,25

(1) Désignation des acides : voir note du tableau 8.

tr. = traces.

I. 2. *Comparaison des horizons A_1 (tabl. 11).*

Dans le mull, le taux des acides solubles et en particulier celui de l'acide succinique, passe par un maximum en hiver et au printemps. Dans le mor, on observe, en toutes saisons, la présence en quantité abondante, de l'ensemble des acides identifiés, notamment des acides citrique et vanillique. Ces deux acides, qui représentent toujours une proportion importante des acides organiques dans le mor (surtout l'acide citrique) contribuent à opposer nettement les deux horizons A_1 (tabl. 12).

TABLEAU 12

Comparaison des horizons A_1 : acides citrique ou vanillique pour cent des acides organiques

Horizons		Novembre	Janvier	Avril	Juillet	Septembre
Acide citrique	mull	traces	3	7	traces	traces
	mor A_1	27	49	41	38	27
Acide vanillique	mull	traces	0,57	0,76	1	0,35
	mor A_1	1,32	2,01	1,45	1,29	2,32

I. 3. *Comparaison des litières et des horizons A_1 (tabl. 13).*

En vue de comparer les horizons A_1 aux litières, on exprime soit globalement (somme), soit individuellement (composés les plus importants) les acides extraits des A_1 en pour cent des acides issus des litières.

Dans le mull, les taux restent faibles ; le taux le plus élevé (20,9 p. 100) observé au printemps, quand l'activité biologique est maximale, est dû à une forte diminution des acides dans la litière et à une augmentation de l'acide succinique en A_1 .

Par contre, dans le mor, les pourcentages demeurent élevés en toute saison, en raison d'une persistance ou d'une augmentation des acides, à la fois dans la litière et dans la fraction A_1 du mor.

2. *Résultats exprimés en quantité d'acides à l'hectare.*

A partir du tableau 11, et en tenant compte de l'évolution saisonnière du poids des litières, on exprime maintenant la quantité d'acides organiques en gramme par hectare ; ces résultats sont consignés dans le tableau 14 et illustrés par la figure 3.

Au départ, si un gramme de litière de Chêne contient plus d'acide qu'un gramme de litière de Pin (cf. les résultats précédents), il n'en est plus de même lorsque l'on considère la quantité d'acide évaluée à l'hectare : la litière du mor libère alors jusqu'à trois fois plus d'acide que celle du mull.

Ce renversement de tendance serait encore beaucoup plus accentué si on tenait compte de la quantité d'acides également présente dans la fraction profonde du mor (F + H) ; dans ce but, il nous a paru intéressant d'effectuer un dosage des acides libérés par cette fraction, afin d'en déterminer l'ordre de grandeur ; les teneurs ren-

TABLEAU 13
Comparaison des litières et des horizons A₁

Date de prélèvement	Acides extraits du mull % des acides extraits de la litière de Chêne						Acides extraits du mor % des acides extraits de la litière de Pin					
	Somme	cit. (1)	oxal.	succ.	van.	p-hb.	somme	cit.	oxal.	succ.	van.	p-hb.
Novembre	3,2	0	3	7,9	0	2	31	55	39	29,6	34,6	6,4
Janvier	41	2,9	5,2	23,8	7,2	7,7	36,2	172	34	20,9	25,5	10,9
Avril	20,9	5,8	2,5	61,5	8,1	7,5	22,2	29,1	27,9	18,7	11,5	10,8
Juillet	2,9	0	6,8	3,7	7	7,4	26,3	50	24,2	30,7	79	89
Septembre	11,7	0	13,3	0	4,5	0,9	28,6	30,9	35	71	72,3	4,0

(1) Désignation des acides : voir note du tableau 8.

contrées respectivement dans les horizons L et F + H, prélevées à la même époque (février 1966) sont les suivantes :

	mal. ⁽¹⁾	cit.	ox.	succ.	lact.	gluc.	van.	p-hb	p-cou.
Mor { L	21,5	85,8	46,7	55,4	45,1	34,5	3,5	1,7	3,3
F + H	16,3	89	42,5	42,3	11,5	15,5	3,3	1,9	4,1

(1) Désignation des acides : voir note tableau 8.

Ces résultats prouvent bien que les deux fractions du mor libèrent des produits acides dans des proportions semblables : notamment les chiffres du tableau 14, qui se rapportent à la fraction L du mor, pourraient être multipliés par un coefficient compris entre 1,5 et 2.

TABLEAU 14

Évolution saisonnière : quantité des divers acides rapportée à l'hectare

Date de prélèvement	Poids de la litière (t/ha)	Teneur des acides : g/ha								
		mal.	cit.	oxal.	succ.	lact.	gluc.	van.	p-hb.	p-cou.
<i>Litière de Chêne</i>										
Novembre ...	3,4	516,8	374	350,2	452,2	363,8	272	43,5	24,8	22,1
Janvier	3,23	109,8	219,6	306,9	461,9	339,2	177,7	12,5	10,5	12
Avril	2,55	76,5	89,3	204	132,6	30,6	63,8	12,62	9,8	11,9
Juillet	1,53	tr.	tr.	168,3	260,1	290,7	7,7	3,06	3,3	0,4
Septembre ...	0,85	tr.	tr.	63,8	tr.	34,9	tr.	0,9	2,9	tr.
<i>Mor : litière de Pin</i>										
Novembre ...	36	396	756	648	1 224	972	468	56,9	56,2	25,2
Janvier	36	252	522	1 055	1 307	1 073	594	145,1	52,6	50,4
Avril	36	180	2 844	1 548	1 674	1 206	1 062	250,2	76,3	118,8
Juillet	36	108	1 811	1 980	1 620	2 578	598	37,8	9,7	18,0
Septembre ...	36	385	2 621	1 440	1 530	3 179	684	95,0	25,2	43,2

tr. = traces.

Si maintenant on compare les variations saisonnières des deux litières, on note la même tendance évolutive constatée ci-dessus : baisse des produits acides pour la litière de Chêne, augmentation pour la litière de Pin ; *mais les différences observées sont considérablement amplifiées*. En effet, pour la litière du mull, la diminution des composés solubles est beaucoup plus accentuée, à l'exception de certains acides issus de fermentations microbiennes (oxalique, succinique, lactique) ; pour la litière du mor, certains maximums atteignent parfois jusqu'à 4 fois la valeur observée à l'automne.

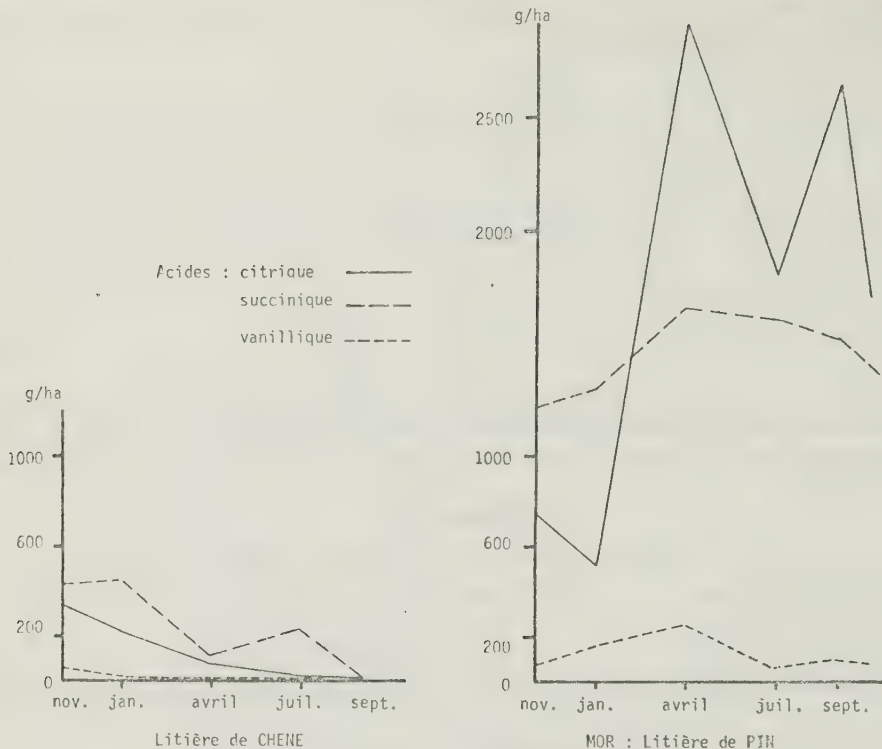


FIG. 3. — Évolution saisonnière (extrait du tableau 14).

D. — Discussion.

Nous analyserons les variations saisonnières des acides successivement au niveau des litières, puis au niveau des horizons A_1 .

1. Litières.

Le taux des divers acides rapporté soit au poids de matière sèche soit à l'hectare, renseigne d'une part sur les variations de composition interne des litières, d'autre part sur les quantités d'acides réellement libérées par chaque litière et parvenant à l'horizon A_1 .

Les variations de composition interne des litières sont la résultante de processus complexes, agissant dans des sens différents :

— d'une part, production biologique ou apports d'acides organiques nouveaux : synthèse au cours de fermentations diverses (GULYAS, 1967 ; LEWIS et STARKEY, 1969) ; apports entraînés des cimes par les pluies (COULSON *et al.*, 1960 *a et b* ; MORGAN et TUKEY, 1964) ou provenant d'exsudats racinaires (DEHAY et CARRE, 1957 ; VANCURA et HOVADIK, 1965).

— d'autre part, disparition d'acides par dégradation microbiologique ou lessivage (KAURICHEV et SHISHOVA, 1966).

C'est tantôt l'un de ces processus, tantôt l'autre, qui l'emporte, ce qui permet d'expliquer les fluctuations observées dans la composition des acides hydrosolubles.

Rappelons à ce sujet quelques idées bien établies et les applications qui peuvent en être tirées :

— en milieu biologiquement actif, les acides citrique et malique sont préférentiellement dégradés (NYKVIST, 1963) : aussi observe-t-on leur diminution rapide dans les litières du Chêne ou du mull ;

— en milieu acide et peu favorable au développement de la microflore, c'est la production de l'acide citrique qui est favorisée (WIMMER, 1893 ; MOLLIARD, 1922) ; il semble en être de même de l'acide vanillique, (JACQUIN, 1963 ; SUNDMAN, 1964) ; aussi observe-t-on l'évolution inverse de ces éléments dans les litières de Pin comparées à celles du Chêne ; non seulement ces acides ne diminuent pas, mais encore ils augmentent en début de saison ;

— l'accumulation des acides lactique et succinique est favorisée par les fermentations anaérobies ; il est donc normal que leur quantité augmente en période humide lorsque les litières sont saturées d'eau ; or, le printemps 1965 a été exceptionnellement humide, ce qui explique que ces acides montrent une courbe croissante dans les deux types de litières, mais de façon beaucoup plus accentuée dans les plus actives, c'est-à-dire dans les litières de Chêne ; cette accumulation est d'autant plus accentuée que les phénomènes de lessivage sont toujours réduits pendant la période de végétation, en raison de l'évapotranspiration.

Si on tient compte de la vitesse de décomposition des litières et si on exprime les quantités d'acides non en pourcentage de matière sèche, mais à l'hectare, les contrastes entre les différences évolutives des deux litières s'accroissent du fait de la disparition presque complète de la litière de Chêne à la fin de la saison de végétation, alors que le mor du podzol subsiste presque intégralement, les apports estivaux de nouvelles aiguilles de Pin compensant les pertes par minéralisation (KENDRICK, 1958).

Dans ces conditions, la presque totalité des acides organiques disparaît des litières de Chêne au cours de la décomposition, alors que les teneurs initiales se maintiennent ou augmentent fortement dans la litière de Pin.

L'acide citrique, réduit à des traces non dosables dès juillet dans la première, représente encore 2500 à 3000 g à l'hectare dans la deuxième. De même, en fin de saison, l'acide vanillique est 100 fois plus abondant dans le podzol que dans le sol à mull actif ; rappelons qu'il serait possible de doubler ces quantités, si nous tenions compte de la richesse en acides de la fraction F + H du mor.

Cette évolution apparaît avec une particulière netteté si on rapporte les quantités de chaque acide à la teneur initiale égale à 100 ; la figure 4 montre les variations obtenues concernant les acides les plus représentatifs des deux litières.

2. En ce qui concerne les horizons A_1 , les mêmes tendances fondamentales précédentes s'observent au cours de l'évolution saisonnière. Mais l'opposition entre le mull et le mor est encore beaucoup plus accentuée du fait de la dégradation beaucoup plus rapides des acides organiques dans le premier milieu comparé au second.

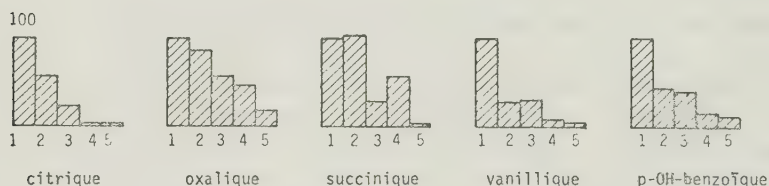
En conclusion des recherches effectuées sur les milieux en place, l'action des différents facteurs entraîne les résultats généraux suivants :

— sur le mull, biologiquement très actif, les micro-organismes et la faune transforment très rapidement la litière et les produits solubles : les apports en acides ne compensent pas leur dégradation ; la litière ne s'accumulant pas, la quantité d'acide

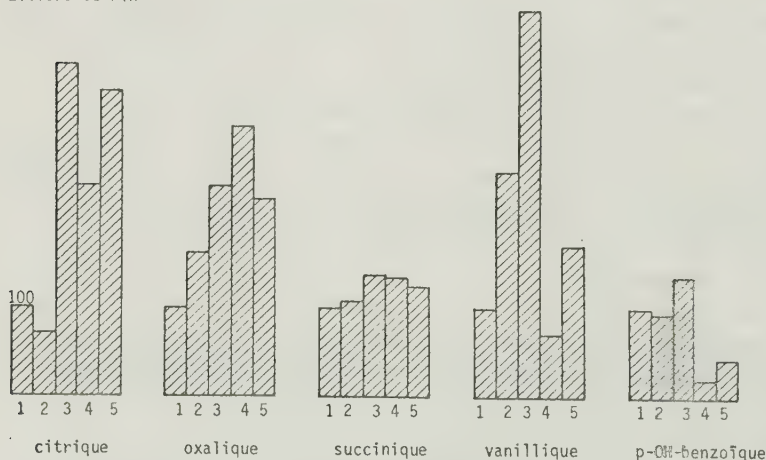
est maximale à la chute des feuilles. D'autre part, les acides entraînés par les pluies sont rapidement métabolisés par la microflore du mull eutrophe ;

— au contraire, sur le mor, biologiquement très peu actif, les aiguilles de Pin s'accumulent pendant plusieurs années ; la quantité d'acides provient à la fois de la litière annuelle et de la décomposition du mor ; il y a donc renouvellement permanent de certains acides organiques dans le mor en cours de décomposition, alors que ce phénomène est beaucoup plus réduit dans le mull actif ; l'estimation effectuée à l'hectare met en évidence le rôle joué par la masse élevée du mor ; de ce fait, celui-ci constitue une source d'acides importante et constante en toute saison.

Litière de Chêne



Litière de Pin



Date de prélèvement : 1 novembre ; 2 janvier ; 3 avril ; 4 juillet ; 5 septembre

FIG. 4. — Evolution saisonnière : acides rapportés à la teneur initiale égale à 100

Ainsi, dans un sol brun lessivé, les acides hydrosolubles disparaissent à la fois dans la litière et dans le mull ; à l'inverse, dans un podzol, ces produits persistent dans toutes les fractions du mor.

En ce qui concerne les acides citrique et vanillique, nous avons tracé les courbes d'évolution saisonnière à partir du tableau 14 (fig. 3 : acides des litières en g/ha) ; la surface comprise entre chaque courbe et l'axe horizontal permet de comparer la quantité d'acide libérée par hectare et par an par les deux litières et d'établir le bilan

annuel suivant : l'horizon I_1 du mor libère par hectare et par an 14 fois plus d'acide citrique et 9 fois plus d'acide vanillique que la litière de Chêne.

D'autre part, la quantité d'acides citrique et vanillique périodiquement mesurée en A_1 (tabl. 13) et exprimée en p. 100 par rapport à celle des litières permet d'établir leur taux moyen de disparition : celui-ci atteint au plus 50 p. 100 dans le mor A_1 alors, qu'il est voisin de 95 p. 100 dans le mull.

En tenant compte de ces deux données, il est possible de calculer la quantité d'acide parvenant au niveau de l'horizon A_2 ; ainsi, lorsque l'horizon A_2 d'un sol brun lessivé reçoit $1 \times 5 : 100$, soit 0,05 g/ha d'acide citrique ou vanillique, l'horizon A_2 d'un podzol s'enrichit de $14 \times 50 : 100$, soit 7 g/ha d'acide citrique et de $9 \times 50 : 100$, soit 4,5 g d'acide vanillique ; en effectuant les rapports $7 : 0,05$ et $4,5 : 0,05$, on constate alors que l'horizon A_2 d'un podzol reçoit par hectare et par an, 140 fois plus d'acide citrique et 90 fois plus d'acide vanillique que l'horizon A_2 d'un sol brun lessivé.

2. Recherches effectuées in vitro : *évolution des litières et des humus soumis à incubation*

Lors de l'étude saisonnière, nous avons mis en évidence à la fois la disparition (dégradation et lessivage) et la production des acides organiques. Il apparaît donc intéressant de vérifier les phénomènes naturels par des expériences et de comparer ainsi les résultats de laboratoire aux résultats de terrain.

A. — Méthodes d'étude.

Outre les méthodes d'extraction, de purification et d'analyse des acides hydrosolubles, décrites précédemment, nous avons utilisé pour ces expériences de laboratoire, les protocoles particuliers rapportés ci-dessous.

1) Date de prélèvement et traitement du matériel.

Le sol brun lessivé (Grande-Fraize) et deux podzols humo-ferrugineux (Biffontaine et Taintrux) ont fourni le matériel de cette étude expérimentale. Les litières et les horizons A_1 déjà définis ont été récoltés en une seule fois à l'époque de la chute des feuilles de Chêne.

Pour amplifier les résultats, les deux litières desséchées à la température du laboratoire, ont été finement broyées : en effet, ce traitement augmente considérablement la quantité d'acides hydrosolubles extraite des litières ; NYKVIST (1963) obtient un résultat identique, mais uniquement dans le cas des aiguilles de pin. Quant aux horizons A_1 , pour accentuer les différences, nous les avons toujours enrichis par 20 p. 100 de litière broyée.

2) Dispositif expérimental des incubations.

Des prises de 60 g de litière de Chêne, 100 g de litière de pin ou 125 g d'horizons A_1 enrichis, sont placés dans des bocaux de 1 000 ml ; après une humidification égale à 100 p. 100 de l'humidité équivalente, les échantillons sont mis à incuber ; les bocaux, fermés seulement par un papier filtre, sont aérés une fois par semaine. Toutes les expériences sont effectuées en double exemplaire.

3) Modalités des expériences.

Une détermination préalable nous a permis de connaître la richesse en acides des échantillons broyés, secs à l'air ; par convention, nous désignerons ces teneurs initiales par l'expérience 0.

L'expérience 1, qui fournit la quantité d'acides d'un matériel ayant subi trois mois d'incubation à $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$, donnera surtout des indications sur les processus de dégradation des acides organiques.

L'expérience 2, qui renseigne sur la richesse en acide d'un matériel soumis à deux lessivages suivis d'incubation à $20^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ pendant 3 mois, mettra en évidence les processus de synthèse biologique de ces composés.

B. — Résultats et analyses des différents traitements (tabl. 15).

1) Teneurs initiales des échantillons: expérience 0.

Litière: ce matériel fraîchement tombé fournit des résultats semblables à ceux rapportés lors de l'évolution saisonnière; un gramme de feuilles de Chêne libère plus d'acides qu'un gramme d'aiguilles de Pin. D'autre part, les litières broyées libèrent des quantités d'acides jusqu'à 10 fois plus fortes que celles des litières non broyées (comparaison avec le tableau 11).

TABLEAU 15

Évolution des litières et des humus soumis à incubation

Traitement et horizon	Acides : p.p.m. du poids sec à l'air								
	mal. (1)	cit.	oxal.	succ.	lact.	gluc.	van.	p-hb.	p-cou.
<i>Teneur initiale</i>									
Litière de Chêne	651	811	775	167	tr.	292	47	81	28
Mull.	25	78	92	76	tr.	36	17	22	10
Mor { Litière	69	171	82	54	tr.	94	3,5	7	0,1
A ₁	28	83	69	48	3	46	6,8	6,3	3,2
<i>Incubé à 20°C</i>									
Litière de Chêne	0	0	62	tr.	13	0	0,5	1,6	4
Mull.	tr.	1,5	25	18	12,5	0	0,06	0,25	0,04
Mor { Litière	tr.	9,6	41,5	28,5	44	0	0,25	0,4	tr.
A ₁	tr.	5,6	33,6	19,1	33,2	0	1,6	1,2	0,07
<i>Prélevé</i>									
Litière de Chêne	0	0	26	12,1	37,9	0	0,01	0,08	tr.
Mull.	tr.	0	7,3	10	8,1	0	0,02	0,1	0,01
Mor { Litière	0	2,5	19	15	28	3,5	0,03	0,11	tr.
A ₁	tr.	14	21	11,9	14	4,5	0,09	0,06	0,01

(1) Désignation des acides : voir note tableau 8.

tr. = traces.

Horizon A₁: lors de l'extraction des A₁, les acides proviennent à la fois de l'horizon lui-même et de la litière ajoutée (20 p. 100). Le taux dû à l'enrichissement devrait atteindre théoriquement 1/5 de la teneur en acides des litières pures; si nous constatons effectivement ce résultat pour le mor A₁, par contre pour le mull, les quantités observées sont jusqu'à 5 fois inférieures aux teneurs théoriques (cas de l'acide malique). Il est possible d'expliquer ce contraste par les propriétés physiques et chimiques du mull, entre autres par une fixation des acides sur le complexe absorbant; cet aspect du problème sera envisagé ultérieurement.

2) Échantillons incubés trois mois à 20° ± 1°C: expérience 1.

La dégradation des acides organiques est effective dans tous les milieux: en effet, les teneurs dans les litières fraîches étant élevées au départ, les processus de décomposition l'emportent sur les processus de synthèse, bien qu'ils soient partiellement (ou

même totalement) compensés par ces derniers pour certains acides (par exemple l'acide lactique). Néanmoins, l'intensité des processus de minéralisation opposent les milieux « mull » aux milieux « mor » ; dans les premiers, le taux de minéralisation baisse beaucoup plus fortement que dans les seconds au cours de l'incubation.

3) Échantillons incubés après lessivages : expérience 2.

Après deux lessivages intenses, les milieux sont très appauvris en matières hydrosolubles ; aussi la quantité d'acides déterminée doit correspondre sensiblement à celle de produits néoformés au cours des trois mois d'incubation. Dans tous les substrats, on note une production faible pour les acides phénols, beaucoup plus accentuée pour les acides oxalique, succinique et lactique ; de plus, uniquement dans les milieux podzoliques, on remarque la formation des acides citrique et glucuronique. Ces résultats montrent une concordance générale tout à fait satisfaisante avec ceux de l'étude saisonnière.

3. Discussion générale

Il ne paraît pas possible d'effectuer une comparaison quantitative rigoureuse entre les résultats obtenus au laboratoire et ceux obtenus sur le terrain : les conditions expérimentales du laboratoire sont en effet par trop différentes des conditions de terrain. Mais il est possible de comparer dans les deux cas, les tendances évolutives résultant du jeu des processus de dégradation et de synthèse et aboutissant, soit à une augmentation, soit à une diminution, voire dans certains cas, à une disparition complète des acides.

Or, en se limitant aux acides fondamentaux, on note les résultats suivants :

Acide citrique.

Comme sur le terrain, on observe en cours d'incubation, une dégradation exceptionnellement rapide dans la litière de Chêne et le mull (disparition presque totale, expérience 1), alors que la néosynthèse est nulle dans ces milieux.

La tendance inverse est constatée pour le mor ; la dégradation est relativement moins accentuée (expérience 1) alors que la néoformation est assez forte en L₁ et même très forte en A₁ (expérience 2).

Ceci confirme remarquablement les résultats de terrain : l'acide citrique disparaît en cours de décomposition dans les mulls, alors qu'il augmente dans les humus de podzol.

Acide oxalique.

En ce qui concerne ce composé simple, on observe une évolution tout à fait comparable dans les expériences de terrain et de laboratoire. L'acide oxalique est minéralisé dans tous les milieux, mais moins rapidement dans le mor que dans le mull.

Acide vanillique.

Bien que portant sur des quantités moindres, les variations quantitatives de cet élément sont semblables à celles observées pour l'acide citrique : dégradation plus rapide dans les litières de Chêne et les mulls que dans les horizons de podzol ; néoformation biologique 3 à 4 fois plus forte dans les milieux podzoliques. Là encore les observations de terrain sont confirmées.

Acides lactique et succinique.

On avait observé, dans les expériences de terrain, la tendance à l'augmentation de ces éléments, favorisée par des conditions anaérobies (printemps humide saturant les litières) ; ceci est confirmé de manière très précise par l'expérience au laboratoire, surtout en ce qui concerne l'acide lactique : la formation de ce dernier élément est particulièrement importante puisqu'il augmente même fortement au cours de l'incubation à 20°C (expérience 1). Cette tendance s'observe en tout milieu biologiquement actif ou acide.

Ainsi, les résultats fondamentaux de l'expérience de terrain sont remarquablement confirmés par l'expérience de laboratoire :

Lorsque les acides organiques produits par la litière sont incorporés aux horizons A_1 , soit par lessivage, soit par action biologique, ils sont métabolisés beaucoup plus rapidement dans le mull que dans le mor.

Les acides citrique, oxalique et aromatiques disparaissent dans les litières et les mulls actifs, en cours de décomposition, l'inverse s'observant dans les mors des podzols.

Dans les deux milieux, l'acide lactique et, à un degré moindre, l'acide succinique augmentent en conditions mal aérées, donc en période humide.

4. Conclusion

L'étude comparée de l'évolution des acides organiques originaux des litières, conduite simultanément *in situ* et au laboratoire, met en évidence des divergences très significatives entre sols lessivés (litière de Chêne, mull) et podzoliques (litière de Pin, mor).

Afin de tenir compte des principaux facteurs écologiques intervenant dans ces processus de variation, on a commencé par estimer l'évolution saisonnière du poids des litières ou des A_0 dans les deux stations ; au cours de l'année, le poids de la litière de chêne diminue rapidement et s'annule pratiquement en fin de saison de végétation ; au contraire, le poids de l'horizon I , du mor peut être considéré comme constant.

Puis on a procédé à une évaluation saisonnière des quantités d'acides aliphatiques et phénols libérés par lessivage à la partie inférieure des litières et à la base des horizons A_1 ; les résultats obtenus ont permis de dresser un bilan annuel des quantités réelles d'acides susceptibles de traverser les horizons sous-jacents et de provoquer des migrations par complexation.

On observe essentiellement les faits suivants :

— au cours de la décomposition, la litière feuillue s'appauvrit très vite en acides (minéralisation) ; ces derniers persistent ou augmentent dans l'horizon I , du mor (synthèse) ;

— les composés les plus représentatifs de cette évolution sont les acides citrique, oxalique, succinique, vanillique et p-hydroxybenzoïque ; les deux premiers et l'acide vanillique caractérisent les milieux « mor » ; l'acide succinique peut augmenter dans les milieux mor et mull en conditions humides (fermentations anaérobies), mais ce composé se distingue des autres acides aliphatiques par un pouvoir complexant très faible, voire nul vis-à-vis du fer et de l'aluminium, comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre.

Parmi les composés cités ci-dessus, les acides citrique et vanillique semblent d'une importance capitale : le premier réduit à l'état de traces dès juillet dans la

litière de Chêne, représente encore 2 500 à 3 000 g/ha dans l'horizon L du mor ; l'acide vanillique, dosé en septembre, atteint 0,9 g/ha dans le premier milieu et 95 g/ha dans le second.

Pour ces deux acides, en évaluant la surface des courbes saisonnières, il est possible d'établir un bilan annuel dont le résultat est le suivant :

— le matériel résineux libère par hectare et par an, 14 fois plus d'acide citrique et 9 fois plus d'acide vanillique que le matériel feuillu ;

— le coefficient de disparition de ces deux acides, voisin de 95 p. 100 dans le mull atteint au plus 50 p. 100 dans le mor A₁ ; par un calcul simple, on déduit donc de ces deux données que l'horizon A₂ d'un podzol reçoit 140 fois plus d'acide citrique et 90 fois plus d'acide vanillique que l'horizon A₂ d'un sol brun lessivé.

Ces divergences d'évolution expliquent parfaitement les résultats obtenus à l'occasion des expériences portant sur la répartition des acides organiques dans les profils ; en effet, dans un horizon B de sol brun lessivé, on ne dose que des traces d'acides organiques ; par contre, dans les horizons B_n et B_{fe} des podzols, on observe constamment la présence de plusieurs composés, notamment des acides citrique, oxalique et vanillique.

En conclusion, la production annuelle d'acides organiques susceptibles de complexer et d'entraîner le fer ou l'aluminium, est bien plus forte dans les sols à mor que dans les sols à mull ; dans le premier cas, les conditions de milieu (activité biologique réduite, pauvreté en cations et en argile) permettent à ces éléments une durée d'existence plus longue et une migration effective à travers tout le profil ; dans le second cas, au contraire, les conditions de milieu (forte activité biologique, complexe argilo-humique du mull bien pourvu en bases) concourent à métaboliser ces composés en surface et au sein de l'horizon A₁. On peut alors se demander 1) quel est le rôle respectif des principaux acides dosés *in situ* vis-à-vis des cations et notamment des sesquioxides ? 2) comment interviennent-ils dans les processus d'accumulation des colloïdes humiques et minéraux ? La réponse à ces questions fera l'objet du prochain chapitre.

Reçu pour publication en août 1970.

SUMMARY

THE EFFECT OF SOLUBLE ORGANIC COMPOUNDS ON PEDOGENESIS IN AN ACID ENVIRONMENT. I. — FIELD STUDIES

The investigations presented here are concerning the formation, the movement and precipitation of organo-metallic complexes (Fe, Al) consisting of litters soluble compounds and developing under very or slight active biological conditions (soils with a mull or a mor humus). These complexing factors are including essentially simple organic acids and polymeric compounds, but, for a definite litter weight, the complexing power of the first substances is three times stronger than the power of the seconds.

Results obtained *in situ*, have allowed to determine with preciseness the main simple organic acids moving into the B horizons of soils : citric and oxalic (aliphatics), vanillic and *p*-hydroxybenzoic (aromatics) acids. The study of their evolution during a vegetative cycle has shown that the annual production of organic acids able to complex and entrain the Fe or Al is much greater in mor soils than in mull soils.

ZUSAMMENFASSUNG

EINFLUSS DER LÖSLICHEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN AUF DIE
BODENBILDUNG IN SAUEREM MILIEU. I. — UNTERSUCHUNG DES BODENS

Diese Untersuchungen betreffen die Bildung, die Wanderung und Ausfällung der metallorganische Komplexe (Fe, Al) gebildet von löslichen Verbindungen, entstanden aus Streue, die sich bei hoher biologischer Aktivität (Böden mit Mull) oder bei niedriger Aktivität (Böden mit Rohhumus) zersetzen; diese Komplexbildungsagenzen bestehen hauptsächlich aus einfachen organischen Säuren und Polymerisaten, aber das Komplexbildungsvermögen der ersten Verbindungen für ein gewähltes Streugewicht ist dreimal höher als dasjenige der Polymerisaten.

Die *in situ* erhaltenen Ergebnisse haben es ermöglicht die wichtigste einfache organische Säuren, die im Boden wandern, genau zu bestimmen:

— Citronen und Oxalsäure (aliphatische Säuren).

— Vanillin und Para-hydroxybenzoesäure (aromatische Säuren).

Die Erforschung ihrer Evolution im Laufe eines Wachstumszyklus zeigte, dass die jährliche Erzeugung organischer Säuren, die in der Lage sind das Fe oder Al zu komplexieren oder zu binden, stärker ist in den Böden mit Rohhumus als in den Mull-Böden.

РЕЗЮМЕ

Влияние растворимых органических соединений на почвообразование в кислой среде.*

I. ИЗУЧЕНИЕ ПОЧВЫ.

С. БРЮККЕР.

Данное исследование касается образования, миграции и превращения в нерастворимые формы, органо-металлических комплексов (Fe — Al), основанных из растворимых соединений подстилки, и развивающихся в очень активной (почвы с мулом), или слабо активной (грубогумусовые почвы) среде; в эти комплексирующие агенты входят главным образом простые органические кислоты и полимеризованные соединения, причем, на данный вес подстилки комплексирующая способность первых в три раза превышает ту-же силу последних.

Результаты полученные *in situ* позволили с точностью определить главнейшие из простых органических кислот мигрирующих в почвах: лимонная и щавелевая (алифатические), ванильная и п-гидроксibenзойная (ароматические). Изучение эволюции этих кислот в течении одного растительного цикла показало, что годичная продукция органических кислот способных комплексовать или увлечь Fe и Al в грубогумусовых почвах, превышает годичную продукцию тех-же кислот в почвах с мулом.

* Выдержки из докторской диссертации представленной на Научном Факультете Университета в Нанси 8-го Июня 1970.

II. — EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE MODALITÉS D'ACTION DES AGENTS COMPLEXANTS

RÉSUMÉ

Afin de compléter des recherches effectuées *in situ*, nous décrivons ici des résultats d'expériences de laboratoire qui ont démontré les mécanismes pédogénétiques suivants :

Dans les sols à mor, les acides organiques persistent dans les litières, filtrent à travers les horizons A et parviennent dans les horizons B des podzols, mais seuls les acides aliphatiques jouent un rôle important dans la complexation et l'entraînement des cations Fe, Al ; de plus, ces mêmes acides favorisent la migration des polymères issus des litières. Dans les horizons spodiques, tous les acides étudiés, aromatiques et aliphatiques, sont insolubilisés en premier lieu par un processus essentiellement *chimique*, puis sont en partie minéralisés et surtout incorporés à des composés humiques plus ou moins polymérisés.

Dans les sols à mull, une forte activité biologique jointe à la présence constante de cations échangeables provoque une insolubilisation et une transformation sur place (dans la litière et le mull) des acides avec intégration *biochimique* aux composés humifiés très polymérisés ; toute migration de complexes est inhibée.

CHAPITRE III

EXPÉRIENCES DE LABORATOIRE : MODALITÉ D'ACTION DES AGENTS COMPLEXANTS

Après avoir démontré *in situ* 1° l'action prépondérante des acides organiques simples en tant qu'agents complexants actifs vis-à-vis du fer, 2° l'évolution divergente de ces composés dans les sols à mull ou à mor, nous présentons maintenant des

résultats de recherches expérimentales entièrement consacrées à l'étude des quatre acides organiques les plus représentatifs au point de vue pédogénétique dans ces sols : acides citrique, oxalique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque. Il s'agit essentiellement de deux expériences complémentaires, l'une de type « dynamique », l'autre de type « statique ».

L'expérience « dynamique » consiste à percoler les acides désignés ci-dessus à travers des horizons types caractéristiques d'un sol brun lessivé et d'un podzol humo-ferrugineux ; elle permet de comparer la mobilité de ces composés et de montrer leur rôle dans le lessivage des cations.

L'expérience « statique » met en évidence les mécanismes de transformation des acides organiques grâce à l'emploi de molécules radioactives introduites dans les mêmes horizons que ceux étudiés dans l'expérience précédente, et mis à incuber pendant trois semaines.

On se propose donc d'exposer ici les résultats les plus démonstratifs de ces recherches ; ensuite, on effectuera une discussion commune en vue d'aboutir aux conclusions générales.

I. — ÉTUDE « DYNAMIQUE » :

EXPÉRIENCES DE PERCOLATION D'ACIDES A TRAVERS LES HORIZONS CARACTÉRISTIQUES D'UN SOL A MULL ET D'UN SOL A MOR

Dans les sols, l'action complexante des acides organiques ne peut intervenir :

1° si leurs molécules sont adsorbées sur les argiles et les sesquioxydes (BINGHAM *et al.*, 1965 ; KING et BLOOMFIELD, 1966) ou bien insolubilisées à la suite de transformations purement chimiques ;

2° si ces mêmes molécules sont rapidement métabolisées par une microflore tellurique active (CRAWFORD, 1956 ; DOMMARGUES et DUCHAUFOUR, 1965 ; BRUCKERT et DOMMARGUES, 1966).

Étant donné que ces deux processus interviennent simultanément dans le sol, mais avec des intensités différentes, on a mis au point à l'occasion d'une étude préalable (BRUCKERT et DOMMARGUES, 1968), une technique capable de dissocier dans une large mesure, le rôle des facteurs microbiologiques de celui des facteurs physico-chimiques.

D'autre part, le dispositif expérimental choisi, qui consiste à enrichir les sols en substrat par percolation lente, permet de rendre compte de l'intensité des migrations d'acides organiques et des cations entraînés dans les eaux de lessivage.

I. — Matériel et méthodes d'étude

1. Choix du matériel d'étude.

Afin d'augmenter les contrastes, nous avons choisi et utilisé les horizons d'un sol brun lessivé (A₁) et d'un podzol humo-ferrugineux (A₁, B_h) provenant respectivement du plateau lorrain (Grande-Fraize) et du massif des Basses-Vosges (Taintrux). Les descriptions et les caractéristiques de ces profils sont mentionnés au chapitre II, § II.

2. Méthodes d'étude.

Chaque échantillon de sol (80 g) introduit dans un tube à percolation (diamètre : 2,6 cm ; hauteur de la terre : 13 cm), est imprégné très lentement (1 goutte/15 s) soit par une solution de

l'acide étudié, faiblement concentrée (0,25 à 1 p. 1 000) soit par de l'eau (témoin) ; après chaque percolation, à raison de 50 ml/24 heures, on mesure l'éluat recueilli. L'écoulement à travers l'horizon étant libre, ce procédé permet d'enrichir les divers milieux par des acides faiblement solubles (acides phénols). A partir de ce protocole, nous pouvons aussi déterminer la quantité d'acide maintenue en solution (éluat) et analyser l'intensité du lessivage des cations. Les acides sont dosés par titrimétrie (aliphatiques) et par photométrie en lumière UV (phénoliques) ; les résultats sont confirmés par chromatographie suivant les techniques décrites par BRUCKERT (1970). D'autre part, la détermination des cations présents dans l'éluat est effectuée par absorption atomique, après centrifugation à 18 000 t/mn.

En ce qui concerne les acides organiques, il nous a paru opportun de dissocier leurs transformations biologiques de leurs transformations physico-chimiques ; pour cette raison, nous avons inhibé le développement de la microflore en maintenant une série d'échantillons à $0^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$, les résultats étant comparés à des milieux maintenus à $20^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Toutes les expériences sont répétées au minimum deux fois.

2. — Résultats

Le détail des résultats concernant la répartition de chaque acide au 10^e jour de l'expérience, a été exposé et discuté dans une publication récente (BRUCKERT et JACQUIN, 1969 a) ; on distinguait notamment la *fraction élue* ou acide maintenue en solution (E) de la *fraction retenue par le sol* (R) ; cette dernière fraction se divisait elle-même en acide minéralisé en CO_2 , en acide extractible en fin d'expérience par l'eau, par la soude 2 N ou à l'aide d'une résine échangeuse de cations, enfin en acide insolubilisé, transformé à 0°C par des processus de nature essentiellement physico-chimique (I_0) ou transformés à 20°C par des processus de nature biochimique (I_{20}).

Dans ces conditions, nous nous bornerons à exposer ici les résultats concernant la fraction élue, nous réservant d'exploiter ultérieurement les résultats se rapportant à la fraction retenue, lors de la confrontation des expériences dynamique et statique.

En ce qui concerne l'étude de chaque composé, nous avons consigné dans le tableau 16, les pourcentages d'acide élué en 10 jours, mais les valeurs observées ne fournissant qu'un résultat global, il nous a semblé indispensable de mesurer également la « cinétique » du phénomène et d'établir des courbes des taux élués en fonction du temps (fig. 5, 7, 8 et 10).

1. Expériences portant sur les acides aliphatiques.

1. 1. Migration de l'acide citrique.

Les différences d'élution de l'acide citrique constatées à 0°C et 20°C , c'est-à-dire quand le développement de la microflore est soit inhibé, soit favorisé, confirment le rôle des micro-organismes déjà noté à l'occasion d'une étude antérieure (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968) ; cette différence apparaît d'autant plus accusée que l'activité biologique spécifique de la dégradation de l'acide citrique est plus élevée. Si on examine notamment les résultats obtenus à 20°C , on observe que la quantité d'acide citrique retrouvée dans l'éluat est maximum après passage à travers l'horizon A_1 de podzol (65,1 p. 100), moyenne après l'horizon B_h (31,9 p. 100) et presque nulle après l'horizon A_1 de sol brun lessivé (0,5 p. 100).

Les courbes donnant les taux d'acide élué en fonction du temps, permettent d'obtenir des données plus précises sur le pouvoir de rétention du sol étudié à l'égard de l'acide (fig. 5).

La pente au point d'inflexion est d'autant plus relevée que l'horizon retient moins l'acide citrique ; pour l'horizon A_1 d'un podzol, on obtient une verticale quelle que soit la température ; par contre, pour le B_h , l'angle avec l'axe des abscisses devient

beaucoup plus aigu, surtout à une température de 20°C ; enfin, cette pente s'estompe fortement dans le cas du mull maintenu à 0°C pour disparaître si ce même sol est incubé à 20°C.

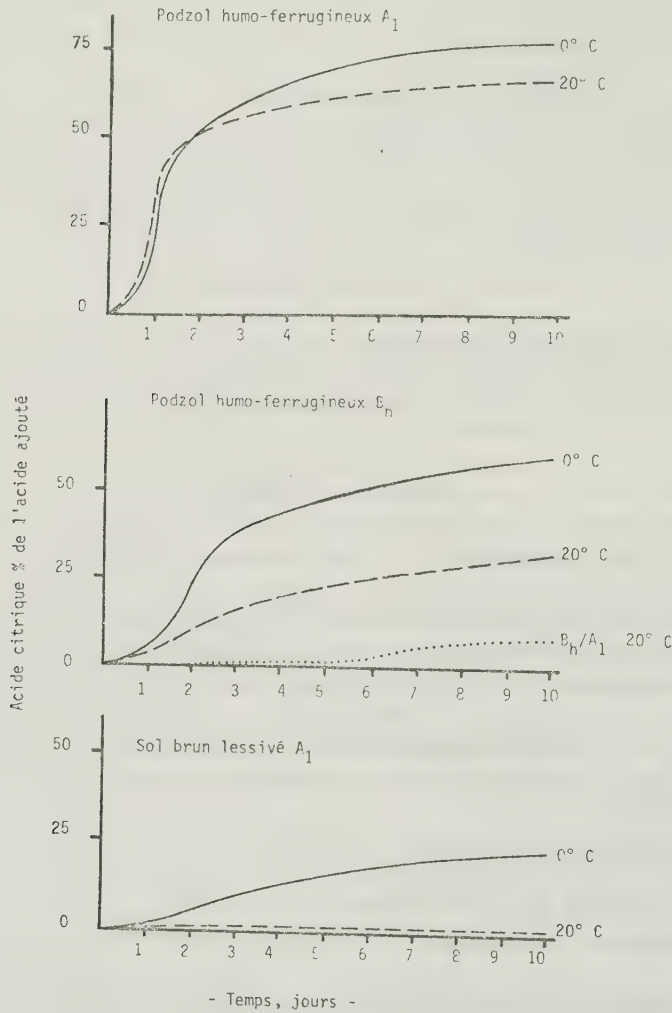


FIG. 5. — Pourcentages cumulés d'acide citrique maintenu en solution, représentés en fonction du temps

Il est intéressant de comparer les résultats concernant les horizons podzoliques avec ceux des profils situés dans leur milieu naturel. Nos travaux antérieurs ont montré la présence d'acide citrique dans les différents horizons de ce même podzol, mais la teneur en acide des solutions de sol à la base du mor égale au plus 1/6 de la concentration utilisée dans notre expérience ; en tenant compte de cette relation terrain-laboratoire, il nous a semblé que l'évolution de l'acide citrique observée durant les premiers jours de la percolation était la plus significative, comme en témoignent les figures 5 et 6. De ce fait, on est en droit de penser que ce composé peut traverser aisément les horizons A (pente verticale et valeur de E supérieure à 50 p. 100) et migrer jusqu'en B_h où sa mobilité sera diminuée. Afin de préciser ce point,

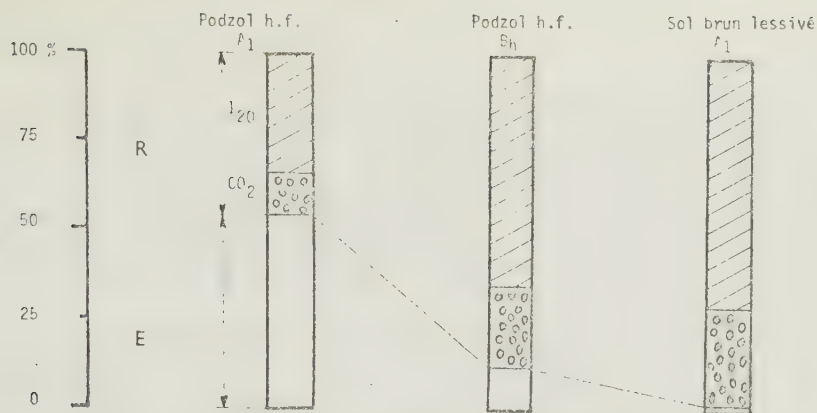
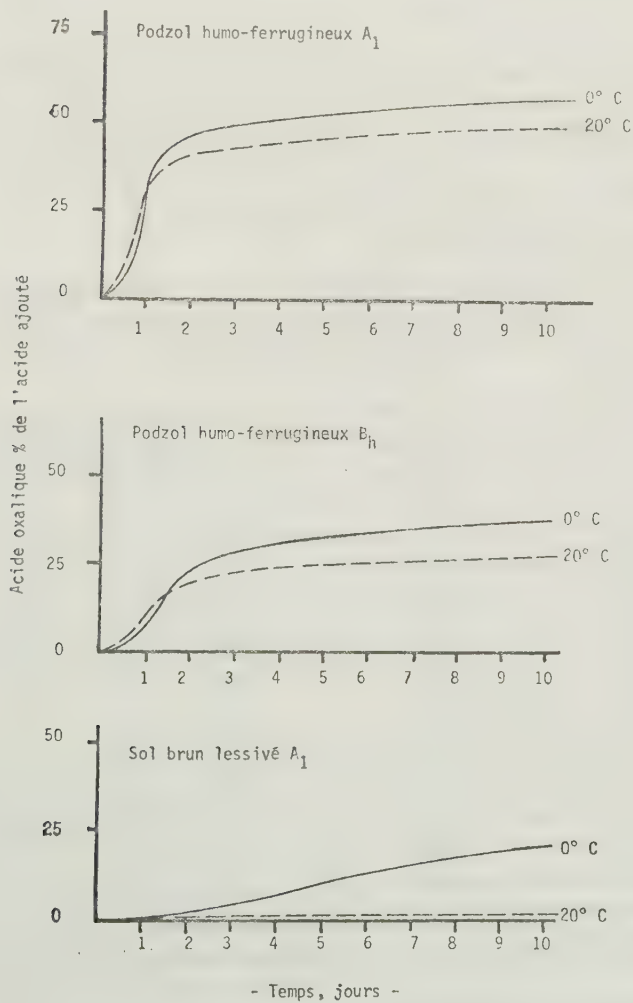


FIG. 6. — Répartition de l'acide citrique au 2^e jour d'incubation à une température favorable au développement des microorganismes (20°C)

R = acide retenu par le sol
E = acide présent dans l'éluat



Temps cumulé d'acide oxalique maintenu en solution

nous avons entrepris une expérience complémentaire en percolant une solution d'acide citrique à travers un A_1 superposé à un B_h ; dans ce cas, on constate que la quantité d'acide recueillie dans l'éluat est considérablement diminuée (fig. 5 : courbe en pointillé B_h/A_1) et qu'elle est loin d'atteindre la valeur théorique donnée par le calcul ; cette expérience met donc en évidence, d'une part la migration de l'acide citrique dans les horizons A des podzols, d'autre part le pouvoir de rétention d'un horizon B_h .

Enfin, dans les conditions naturelles, on peut penser que l'acide citrique retenu par l'horizon B_h sera transformé en toute saison, même en hiver. En effet, si en période de fonte des neiges, le mor présente une température voisine de 0°C , permettant le lessivage maximum, le B_h en raison du gradient de température mesuré dans les sols en place, se trouve à une température de 5°C environ (BUCKMAN et BRADY, 1960) ; or, à 5°C , le développement de la microflore n'est que faiblement ralenti (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968).

1.2. Migration de l'acide oxalique.

En ce qui concerne ce composé simple, les résultats obtenus peuvent être rapprochés de ceux observés pour l'acide citrique ; en particulier, l'examen comparé des figures 5 et 7 rend compte de l'éluat semblable des acides citrique et oxalique et du rôle pédogénétique identique que ces deux produits pourront jouer dans les sols étudiés.

2. Expériences portant sur les acides phénols.

2.1. Migration de l'acide vanillique.

Lorsque l'activité biologique est inhibée, c'est-à-dire dans l'expérience à 0°C , l'éluat correspondant à un A_1 de podzol est deux fois plus riche en acide vanillique (54,2 p. 100) que celui correspondant à un B_h (28,4 p. 100) ou à un A_1 de sol brun lessivé (19 p. 100 : tabl. 16).

Si le développement des micro-organismes est favorisé (20°C), le podzol se distingue avec netteté du sol brun lessivé : dans le premier, l'acide vanillique maintenu en solution représente 25 p. 100 (B_h) à 33 p. 100 (A_1) de l'acide ajouté, alors que dans le second (mull) ce pourcentage est extrêmement faible (2,2 p. 100).

Soulignons encore la rétention de l'acide vanillique par l'horizon d'accumulation humique B_h et ceci quelle que soit la température ; ces caractéristiques sont illustrées par la courbe cumulative obtenue en fonction du temps (fig. 8). En effet, l'acide vanillique, présent dès le premier jour dans l'éluat du mor, n'apparaît seulement qu'au 5^e jour dans celui du B_h ; d'autre part, la pente au point d'inflexion révèle une élution très progressive pour le B_h .

Dans les conditions naturelles, compte tenu des remarques évoquées à l'occasion de l'étude de l'acide citrique et de la faible solubilité de l'acide vanillique, il paraît logique de considérer surtout les processus intervenant pendant les 5 premiers jours ; au cours de cette période, et quelle que soit la température du sol, au moins 25 p. 100 de la quantité d'acide vanillique soluble des horizons A peuvent migrer et atteindre l'horizon B_h d'un podzol où cet anion aromatique est fortement retenu (fig. 9). On peut donc penser que la mobilité de l'acide vanillique dans les horizons A des podzols et la participation de ce composé à la formation des substances humiques des horizons B_h interviennent en toute saison : en hiver au cours d'une période de dégel ou en été au cours de pluies estivales.

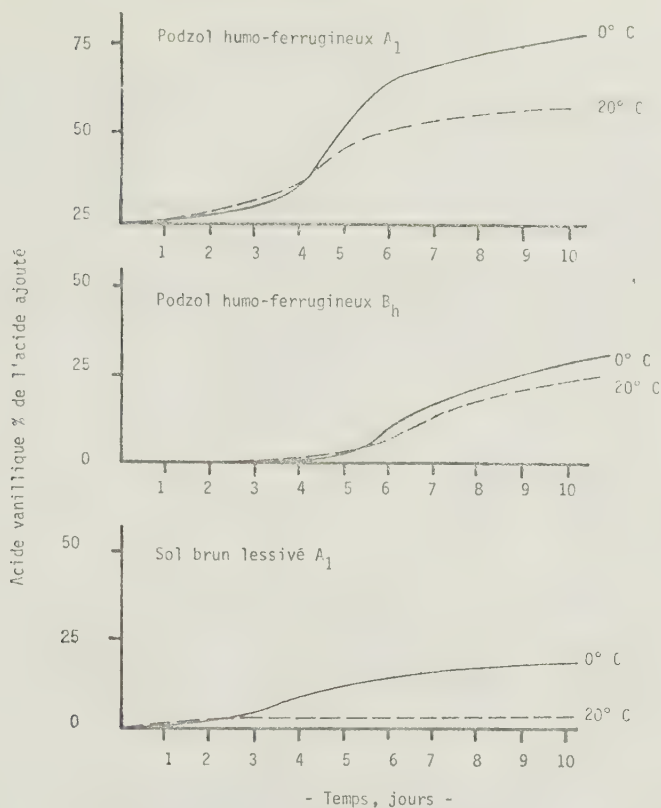


FIG. 8. — Pourcentages cumulés d'acide vanillique maintenu en solution, représentés en fonction du temps

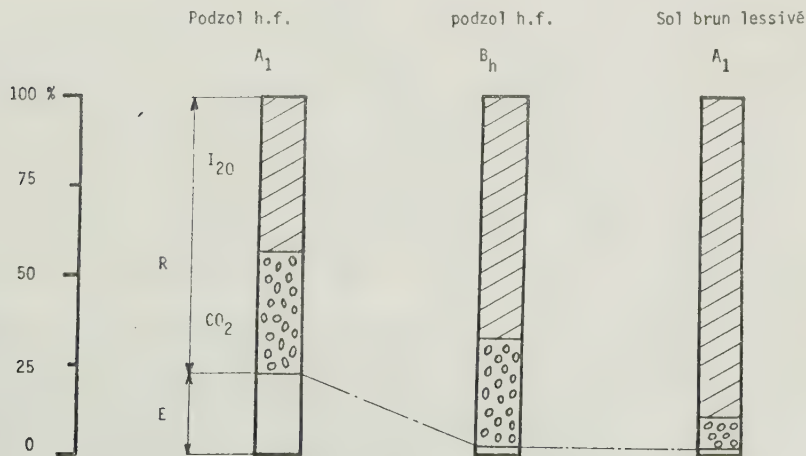


FIG. 9. — Répartition de l'acide vanillique au 5^e jour d'incubation à une température favorable au développement des microorganismes (20°C)

R = acide retenu par le Sol ; E = acide présent dans l'éluat

2.2. Migration de l'acide *p*-hydroxybenzoïque.

Si les échantillons sont maintenus à une température défavorable à l'activité biologique (0°C) il apparaît que l'éluion de l'acide *p*-hydroxybenzoïque diffère peu de celle de l'acide vanillique ; par contre, à une température favorable au développement des micro-organismes (20°C), cet acide comparé à l'acide vanillique est plus fortement retenu et transformé non seulement par les sols bruns lessivés, mais aussi par les sols podzoliques (tabl. 16). Ceci montre que l'acide *p*-hydroxybenzoïque pourra suivre une évolution identique à celle de l'acide vanillique lorsque la température avoisinera 0°C ; l'opposition entre le comportement de ces deux acides apparaîtra fortement aux températures plus élevées, le premier étant largement transformé dès la surface même dans les podzols (fig. 10).

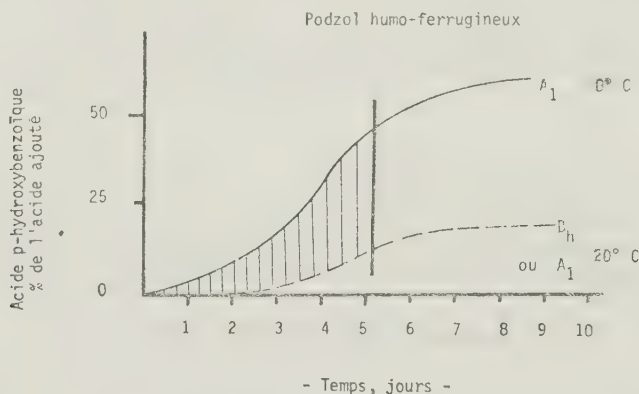


FIG. 10. — Pourcentages cumulés d'acide *p*-hydroxybenzoïque maintenu en solution, représentés en fonction du temps

3. Lessivage des cations par les acides citrique et oxalique.

Entre ces deux composés choisis parmi les acides aliphatiques les plus importants des profils, c'est incontestablement l'acide citrique qui met en solution les plus grandes quantités des divers cations dosés (tabl. 17). Parmi ces éléments, le fer et l'aluminium sont particulièrement abondants dans les éluats acides comparés aux éluats aqueux (témoins). L'acide citrique et l'acide oxalique solubilisent tous deux de grandes quantités d'aluminium, mais le premier complexe quantitativement plus de fer que le second ; ceci est vérifié de façon démonstrative à 0°C : en B_h , la quantité d'aluminium mise en solution avoisine 50 mg quel que soit l'acide percolé ; par contre, la quantité de fer diffère suivant l'anion employé puisque l'acide citrique met en solution 15 mg de fer (rapport Al/Fe = 3) et l'acide oxalique 1,5 mg, soit 10 fois moins (rapport Al/Fe = 30).

Effectuons maintenant une étude comparée des divers horizons : l'horizon A_1 d'un podzol libre des quantités relativement faibles de cations bien que l'éluat correspondant à ce milieu soit riche en acides aliphatiques ; ceci s'explique en raison de la pauvreté en cations de cet horizon lessivé ; la mise en solution du fer et de l'aluminium peut même être inférieure à celle observée dans le mull quand les expériences sont conduites à 0°C. Le milieu capable de fournir la plus grande quantité de fer et d'aluminium correspond incontestablement à l'horizon B_h riche en hydroxydes et en complexes organo-métalliques ; ces derniers composés insolubilisés en

TABEAU I6 — *Migration des acides organiques : taux (E) d'acide recueilli dans l'éluat en 10 jours d'incubation à une température favorable (20°C) ou défavorable (0°C) au développement des micro-organismes*

	Température d'incubation 20°C				Température d'incubation 0°C			
	S. B. less.		Podzol h. f.		S. B. less.		Podzol h. f.	
	A ₁ (mull)	A ₁ (mor)	B _h		A ₁ (mull)	A ₁ (mor)	B _h	
Acide citrique	0,5	65,1	31,9		22,4	75,5	55,1	
Acide oxalique	0,05	45,9	30,1		21,4	55,6	38	
Acide vanillique	2,2	33,1	24,8		19	54,2	28,4	
Acide p-hydroxybenzoïque	1	14	15,1		33,5	57,9	43,1	

TABEAU I7 — *Cations exprimés en mg, mis en solution par les acides citrique et oxalique (éluats)*

Cations (mg) lessivés par un acide ou par l'eau	Température d'incubation 20°C				Température d'incubation 0°C			
	S. B. less.		Podzol h. f.		S. B. less.		Podzol h. f.	
	A ₁ (mull)	A ₁ (mor)	B _h		A ₁ (mull)	A ₁ (mor)	B _h	
Acide citrique {	Ca	14,12	0,55	1,10	35,64	0,46	0,37	
	Mg	4,99	0,87	0,29	1,23	0,92	0,25	
	K	6,60	4,53	3,75	6,97	1,50	3,69	
	Fe	5,97	1,10	16,61	9,32	4,06	14,97	
	Al	7,53	5,61	51,48	20,45	4,80	13,47	
Acide oxalique {	Ca	2,31	0,64	0,19	10,59	0,43	0,12	
	Mg	0,30	0,30	0,09	4,71	0,38	0,09	
	K	4,25	4,06	4,42	2,69	0,62	1,22	
	Fe	0,68	4,07	4,53	2,33	3,82	1,46	
	Al	0,43	14,41	36,93	44,99	10,06	55,33	
Eau (témoin) {	Ca	2,38	0,22	0,21				
	Mg	0,41	0,05	0,09				
	K	2,06	1,21	1,36				
	Fe	1,57	0,31	0,57				
	Al	1,60	0,19	1,33				

milieu naturel seraient déplacés dans les conditions de l'expérience par les acides étudiés en raison de leur pouvoir complexant très élevé (GALLAGHER et WALSH, 1943 ; SCHNITZER et SKINNER, 1964).

4. Lessivage des cations par les acides vanillique et p-hydroxybenzoïque.

Ces deux composés phénoliques caractéristiques des sols, agissent l'un et l'autre de façon sensiblement égale sur les cations des horizons percolés (tabl. 18). *Le fer et l'aluminium ne sont pas du tout mis en solution* puisque les quantités entraînées par chaque percolat acide sont égales ou inférieures à celles des témoins ; ce résultat important est observé même à basse température (0°C), alors que les éluats sont riches en acides phénols maintenus en solution.

Les bases Ca, Mg, K, sont solubilisées avec plus ou moins d'intensité suivant la richesse en cations du milieu et en particulier suivant la teneur en calcium ; en effet dans les milieux pauvres en calcium, le potassium apparaît comme l'élément le plus mobile ; au contraire, dans les milieux riches en Ca, le potassium n'est plus mis en solution par les acides phénols étudiés.

II. — EXPÉRIENCE « STATIQUE » :

ÉVOLUTION DES ACIDES ORGANIQUES MARQUÉS AU ^{14}C DANS UN SOL A MULL ET DANS UN SOL A MOR

Par l'utilisation des molécules radioactives, qui permettent de suivre avec exactitude le devenir d'un substrat, on étudie maintenant certains mécanismes de transformation des principaux acides organiques. Il s'agit avant tout de préciser les résultats obtenus dans la première expérience, étant bien entendu que l'interprétation des processus pédogénétiques sera déduite des deux expériences après confrontation de leurs résultats.

En outre, cette expérience, comportant une étude respirométrique, complète la première à un autre point de vue : elle seule permet de mesurer la quantité de CO_2 fourni par le sol, pendant un temps donné, en présence d'un poids donné de substrat : dans ce but, les expériences effectuées à l'aide d'acide marqué, ont toujours été doublées par une expérience faite en présence d'acide non marqué.

I. — Matériel et méthodes d'étude

1. Sols et horizons utilisés.

Puisque nous nous proposons de faire une comparaison entre les résultats des deux expériences, le matériel utilisé est évidemment le même.

2. Méthodes d'étude.

2. 1. Protocole expérimental.

Chaque horizon de sol est placé dans un respiromètre qui permet la mesure du CO_2 dégagé au cours d'incubations à température et humidité constantes (20°C ; 100 p. 100 de l'humidité équivalente). Les horizons utilisés à l'état frais et tamisés (mailles de 5 mm), reçoivent au départ, soit de l'eau distillée (témoins « respiration endogène »), soit une solution apportant une quantité d'acide équivalente à 2 p. 1 000 (phénols) ou 8 p. 1 000 (aliphatiques) du poids de sol sec à 105°C, enrichie ou non (témoins « CO_2 total ») par 10 μCi d'acide radioactif.

TABLEAU 18
Cations, exprimés en mg, mis en solution par les acides vanillique et p-hydroxybenzoïque (éluats)

Cations (mg) lessivés par un acide ou par l'eau	Température d'incubation 20°C			Température d'incubation 0°C		
	S. B. less. A ₁ (mull)	Podzol h. f.		S. B. less. A ₁ (mull)	Podzol h. f.	
		A ₁ (mor)	B _h		A ₁ (mor)	B _h
Acide vanillique	Ca	0,43	0,59	3,32	0,52	0,57
	Mg	0,10	0,12	0,66	0,11	0,12
	K	2,60	7,39	2,57	2,86	7,14
	Fe	0,20	0,77	1,26	0,19	0,42
	Al	0,09	1,62	1,19	0,09	0,60
Acide p-hydroxybenzoïque	Ca	0,14	0,15	5,83	0,16	0,14
	Mg	0,03	0,12	0,77	0,02	0,22
	K	3,40	1,96	2,42	4,87	2,09
	Fe	0,17	0,10	0,34	0,17	0,29
	Al	0,04	0,92	0	0,09	0,97
Eau (témoin)	Ca	0,22	0,21			
	Mg	0,05	0,09			
	K	1,21	1,36			
	Fe	0,31	0,57			
	Al	0,19	1,33			

2. 2. Mesure du dégagement de CO_2 (respirométrie).

Dans le but de déterminer le taux de minéralisation des acides, on dose par voie chimique le CO_2 total dégagé par des échantillons « témoins » enrichis en acide non marqué.

D'autre part, on suit la cinétique des processus de décarboxylation, en mesurant la radioactivité du $^{14}\text{CO}_2$ dégagé chaque jour, dans un compteur à scintillation liquide Tricarb (GUCKERT *et al.*, 1969) ; puis les désintégrations par minute obtenues (dpm) sont transformées en mg de $^{14}\text{CO}_2$ par un calcul simple (ROGER *et al.*, 1969).

Les mesures de CO_2 total et de $^{14}\text{CO}_2$ sont rendues toutes deux nécessaires, les composés utilisés, à l'exception de l'acide oxalique, n'étant pas uniformément marqués sur tous les carbones, mais uniquement sur le carboxyle (vanillique, *p*-hydroxybenzoïque) ou les carboxyles C_1 et C_5 (citrique).

2. 3. Étude de la répartition de la radioactivité.

En vue d'évaluer les phénomènes d'insolubilisation physico-chimique et d'incorporation biochimique des molécules radioactives à la matière organique, on a déterminé la radioactivité à 0,5, 10 et 21 jours d'incubation dans les fractions suivantes :

— Fraction soluble : acide extractible par l'eau distillée en fin d'expérience (l'acide est identifié par chromatographie et autoradiographie).

— Fraction alcalino-soluble : composés extraits par la soude 0,1 N, séparés en acides fulviques et humiques par précipitation à pH 1.

— Fraction organique non extractible ou humine contenue dans le résidu après les deux extractions ci-dessus.

La radioactivité des fractions solubles est comptée directement dans un scintillateur au dioxanne ; le ^{14}C non extractible est mesuré après transformation en $^{14}\text{CO}_2$ par combustion.

2 — Résultats

1. Taux de minéralisation des acides étudiés (tabl. 19).

Grâce à la mesure journalière du CO_2 total dégagé, on peut aisément déterminer le taux de minéralisation des acides ; pour cela, on rapporte la quantité de CO_2 obtenue en 10 jours d'incubation (la respiration endogène étant déduite) à la quantité de CO_2 total susceptible de provenir de la minéralisation complète des molécules apportées.

TABLEAU 19

Taux de minéralisation des acides étudiés obtenus au 10^e jour d'incubation et exprimés en p. 100 de l'acide apporté

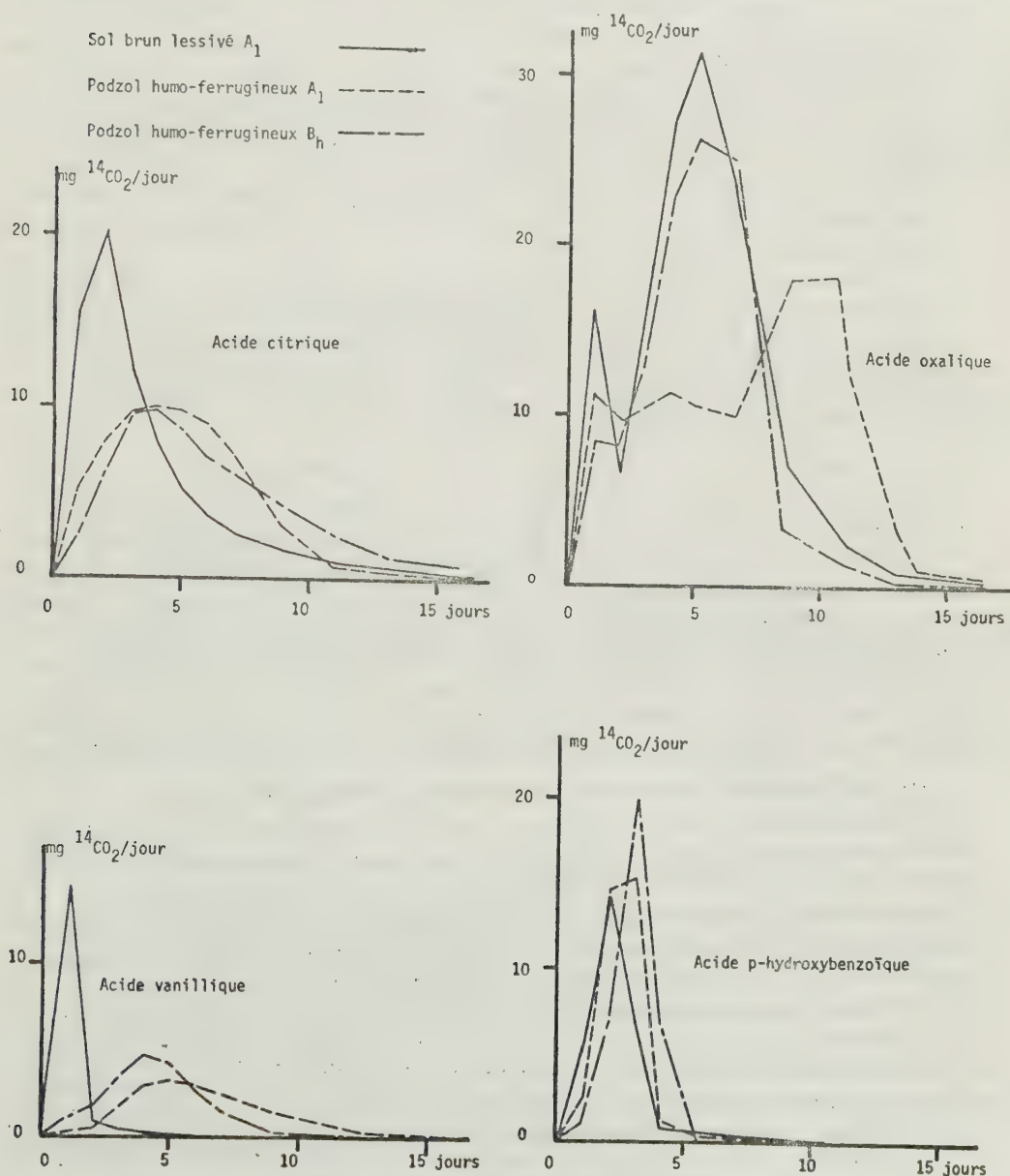
Taux de minéralisation au 10 ^e jour d'incubation	S. B. lessivé A_1 (mull)	Podzol h. f.	
		A_1 (mor)	B_h
Acide citrique.....	29	26,4	26,6
Acide oxalique	69,3	55	54,9
Acide vanillique	9	47,4	34,5
Acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque	34	41	39,1

L'ordre de grandeur des taux de minéralisation observés pour chaque acide, à l'exception de l'acide vanillique, varie en général assez peu d'un horizon à l'autre. Le composé le plus minéralisé est incontestablement l'acide oxalique ; puis l'intensité de minéralisation décroît dans l'ordre « acides phénols-acide citrique » (horizons podzoliques) ou « acides *p*-hydroxybenzoïque, citrique et vanillique » (mull).

2. Vitesse de dégagement du $^{14}\text{CO}_2$ (fig. II).

Le dégagement journalier du $^{14}\text{CO}_2$, qui permet d'évaluer la vitesse de décarboxylation des molécules étudiées, montre une divergence d'évolution évidente entre la biodégradation des acides citrique et vanillique d'une part, et celle des acides oxalique et *p*-hydroxybenzoïque d'autre part.

Les acides citrique et vanillique subissent dans un horizon A_1 de sol brun lessivé (mull) une décarboxylation extrêmement rapide avec un dégagement de $^{14}\text{CO}_2$ maxi-

FIG. II. — Mesure journalière du $^{14}\text{CO}_2$ dégagé

mum situé au cours des premières 24 heures (vanillique) ou tout au plus des premières 48 heures d'incubation (citrique). L'acide vanillique constitue certainement l'exemple le plus remarquable : 25 p. 100 et plus de 60 p. 100 de la radioactivité introduite sont dosés sous forme de $^{14}\text{CO}_2$ après 1/2 et 24 heures d'incubation. En ce qui concerne l'acide citrique, on peut également affirmer que 60 p. 100 de molécules apportées sont décarboxylées après deux jours d'incubation. A l'inverse, ces mêmes composés ne sont biodégradés dans les horizons podzoliques A₁ et B_h que beaucoup plus lentement : maximum de dégagement de $^{14}\text{CO}_2$ faible, retardé au 4^e et même au 6^e jour pour le mor ; dans ces milieux, il faut attendre le 10^e jour pour atteindre un taux de décarboxylation de 60 p. 100.

Le cas des acides oxalique et p-hydroxybenzoïque est tout à fait différent ; en effet leur décarboxylation qui s'effectue de façon plus progressive que celle des acides précédents, n'oppose pas de façon nette les deux types de sol ; de plus, les réactions de décarboxylation affectent un pourcentage de molécules beaucoup plus élevé que dans le cas précédent : les taux constatés atteignent 80 p. 100 (mull) et 90 p. 100 (horizons podzoliques) au 10^e jour d'incubation.

L'ensemble des résultats relatifs au dégagement de CO_2 total et de $^{14}\text{CO}_2$ montre que le carbone des groupements carboxyles est beaucoup plus labile que les autres atomes de carbone de la molécule, et qu'ils sont libérés à un rythme beaucoup plus rapide.

3. Répartition de la radioactivité dans les différentes fractions du sol.

Au temps 0 (1/2 heure de contact sol-acide), on peut admettre en première approximation que l'insolubilisation des acides correspond en majeure partie à une adsorption par les argiles ou par les hydroxydes de fer et à une précipitation purement chimique notamment par le calcium (acide oxalique). Au cours de l'incubation à 20°C, le développement plus ou moins intense d'une microflore dégradant chaque substrat (DOMMERGUES et BECK, 1966 ; BRUCKERT et DOMMERGUES, 1966 ; BECK *et al.*, 1969) favorise non seulement leur minéralisation en CO_2 mais certainement aussi l'incorporation du ^{14}C à la matière organique. L'étude de la répartition de la radioactivité dans les diverses fractions de sol permet alors d'expliquer certains mécanismes de transformation et d'incorporation d'acides aux matières humiques.

3.1. Répartition de la radioactivité issue de l'acide citrique $^{14}\text{C}_{1-5}$ (fig. 12).

Au début de l'expérience, le mull et l'horizon B_h insolubilisent respectivement 8 et 3 fois plus de molécules d'acide citrique que le mor. Puis on assiste à une incorporation biochimique du ^{14}C qui diffère suivant le type d'horizon considéré.

Dans le mull, l'insolubilisation physico-chimique notée au départ, se poursuit par une augmentation peu marquée de l'incorporation du ^{14}C aux fractions humiques ; ce fait résulte, semble-t-il, de la rapide décarboxylation de l'acide citrique, mise en évidence par l'étude respirométrique (le ^{14}C est éliminé sous forme de $^{14}\text{CO}_2$: fig. 11).

Dans le mor, l'incorporation du ^{14}C s'effectue lentement avec un maximum retardé au 10^e jour. En B_h au contraire, ce processus, qui intervient essentiellement entre le premier et le 5^e jour d'incubation, progresse au moins deux fois plus vite et atteint au 5^e jour un pourcentage deux fois plus élevé que dans le mor (41,7 contre 23,7 p. 100).

Considérons d'autre part la répartition de la radioactivité dans les différentes

fractions humiques. Dans les horizons étudiés, le ^{14}C s'intègre tout d'abord aux acides fulviques ; ensuite, du 5^e au 10^e jour, la radioactivité diminue dans les acides fulviques au profit de l'humine ; enfin, à partir du 10^e jour, le taux de ^{14}C incorporé à l'humine devient à peu près constant.

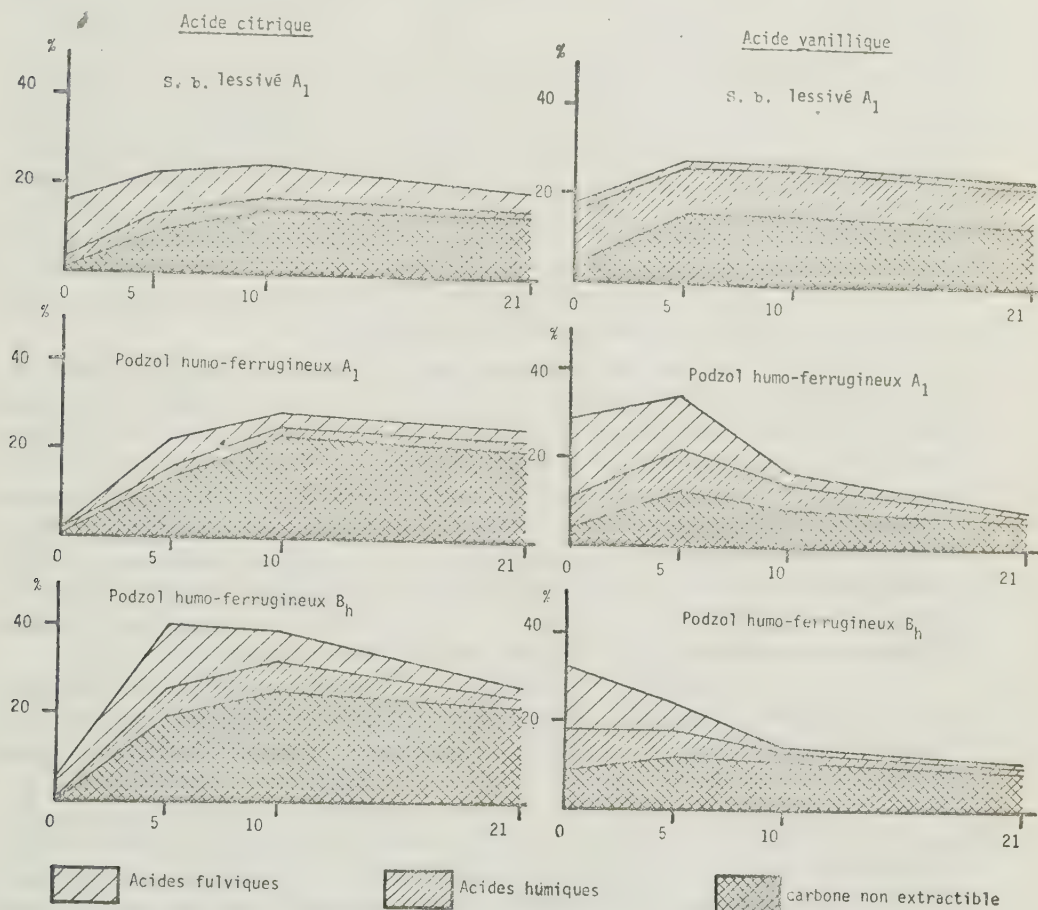


FIG. 12. — Répartition de la radioactivité dans les fractions humiques en % du ^{14}C introduit

3.2. Répartition de la radioactivité issue de l'acide oxalique $^{14}\text{C}_{1-2}$.

Dès l'enrichissement des échantillons, on observe dans le mull une insolubilisation chimique considérable de l'acide oxalique par le calcium ; ce processus qui affecte 80 p. 100 des molécules introduites, a été vérifié expérimentalement en effectuant une mise en solution de l'oxalate par l'acide sulfurique. Ce phénomène n'est évidemment pas constaté dans le podzol.

Au cours de l'expérience, l'insolubilisation chimique observée dans le mull est relayée par une incorporation biochimique du ^{14}C aux matières humiques ; il en est de même dans les horizons podzoliques ; néanmoins, cette incorporation s'effectue de façon moins intense que celle de l'acide citrique.

3.3. Répartition de la radioactivité issue de l'acide vanillique $^{14}\text{COOH}$ (fig. 12).

Dans les trois horizons, on constate dès le début de l'expérience, l'existence de processus d'insolubilisation physico-chimique et d'incorporation du ^{14}C à la matière organique, assez intenses ; mais les tendances évolutives observées diffèrent avec chaque milieu.

Dans le mull, les réactions de décarboxylation mises en évidence au premier jour d'incubation, réduisent d'autant les phénomènes d'insolubilisation de l'acide vanillique au départ (tout au moins en ce qui concerne le groupement carboxyle car il paraît probable que le reste de la molécule s'intègre aux composés humiques) ; à cette rétention succèdent des processus d'incorporation du ^{14}C qui s'intensifient jusqu'au 5^e jour ; le ^{14}C intégré demeure pratiquement constant ensuite (26 %) ; de plus, il est important de souligner que cette incorporation des molécules d'acide affecte essentiellement les composés les plus polymérisés (acides humiques et humine) : la radioactivité des acides fulviques restant très faible.

A l'opposé, dans les horizons podzoliques, l'insolubilisation physico-chimique du ^{14}C observée en début d'expérience peut s'effectuer avec d'autant plus d'intensité que la décarboxylation de l'acide vanillique est négligeable ; cette insolubilisation est maxima au temps 0 dans le B_n, alors qu'elle augmente encore jusqu'au 5^e jour dans le mor, favorisée par un contact prolongé de l'acide vanillique non transformé avec le sol. A ce stade, la radioactivité localisée de façon prépondérante dans les acides fulviques, correspond presque entièrement à de l'acide vanillique non transformé, faiblement lié aux acides fulviques ; ceci a été vérifié par analyse chromatographique et mesure de la radioactivité de l'acide vanillique extrait des acides fulviques avant et après hydrolyse alcaline (soude 2 N : BRUCKERT *et al.*, 1967).

Après le 5^e jour d'incubation, le ^{14}C des acides fulviques, dosé dans les horizons podzoliques diminue parallèlement à l'augmentation des processus de décarboxylation de l'acide vanillique et au profit de l'humine qui apparaît extrêmement stable ensuite.

3.4. Répartition de la radioactivité issue de l'acide *p*-hydroxybenzoïque $^{14}\text{COOH}$.

En ce qui concerne ce composé, on note en début d'expérience, une insolubilisation physico-chimique des molécules radioactives moins forte que celle observée pour l'acide vanillique (10 à 20 p. 100). Puis l'évolution de l'acide *p*-hydroxybenzoïque s'avère tout à fait comparable à celle de l'acide vanillique dans le mull ; par contre, dans les horizons podzoliques, le ^{14}C ne s'incorpore presque pas, en raison de l'élimination à peu près totale des $^{14}\text{COOH}$ sous forme de $^{14}\text{CO}_2$ (90 p. 100).

III. — DISCUSSION : CONFRONTATION DES EXPÉRIENCES DYNAMIQUE ET STATIQUE

La confrontation des résultats des deux types d'expériences dynamique et statique doit nous permettre, rappelons-le, de répondre à deux questions : 1^o quel est le rôle des acides organiques étudiés dans les processus de migration et de complexation ? Seule la première expérience permettra de répondre à cette question ; 2^o quel est le devenir des acides organiques, émanant de la litière et s'infiltrant dans

les sols : quelle est la part qui reste soluble, celle qui est transformée en CO_2 , et enfin, quelle est celle qui est incorporée durablement aux composés humiques.

Chacune des expériences donne des éléments de réponse incomplets ou imparfaits à cette seconde question : l'expérience dynamique est plus proche des phénomènes naturels, mais elle ne permet pas de mesurer la quantité de CO_2 dégagée et, ne comportant pas de carbone radioactif, elle rend les phénomènes d'incorporation plus difficiles à suivre et à interpréter. L'expérience statique par contre, présente deux défauts essentiels : une quantité trop importante d'acide se trouve être mélangée au sol en une seule fois ; en outre, le marquage du carbone n'est pas uniforme et ne porte que sur certains carbones (carboxyles). Mais il est possible en comparant les résultats obtenus dans ces deux expériences, de les corriger l'une par l'autre, et dans ces conditions, d'obtenir des renseignements très précis concernant les processus intervenant *in situ*.

I. — *Uniformisation des résultats :
concordance des expériences dynamique et statique*

Cette comparaison, pour être rigoureusement valable, nécessite d'exprimer les résultats communs aux deux expériences par rapport à un même élément de référence : il s'agit de la *quantité d'acide retenue par le sol*, sur laquelle l'action des micro-organismes s'est réellement exercée. Cette fraction retenue correspond à l'acide ajouté au total, soit globalement (expérience statique), soit par petites quantités (expérience dynamique), diminué de l'acide élué chaque jour (expérience dynamique) et de l'acide soluble restant en fin d'incubation. Dans ces conditions, il devient possible de déterminer les taux d'acide minéralisé en CO_2 , insolubilisé et incorporé à la matière organique.

Dans l'expérience statique, les taux de minéralisation des divers composés ont été calculés en fonction de la quantité totale de CO_2 dégagé (tabl. 19).

Dans l'expérience dynamique, le pourcentage d'acide transformé en CO_2 a été obtenu à l'aide de l'expérience statique, car il est difficile de réaliser cette mesure de façon précise dans une expérience de type dynamique, sans perturber l'écoulement des éluats. L'expérience statique fournit en effet le dégagement journalier de CO_2 total obtenu pour chaque horizon enrichi d'une quantité définie d'acide. Il suffit donc de connaître dans l'expérience dynamique, la quantité d'acide retenue par les divers horizons après chaque percolation journalière pour calculer 1^o la quantité de CO_2 dégagé de ce jour au 10^e jour, 2^o le pourcentage d'acide minéralisé sous forme de CO_2 .

Dans les deux expériences, le taux d'acide insolubilisé correspond à l'acide extractible du sol en fin d'incubation par un réactif plus puissant que l'eau (soude 2N, résine H^+) ; de même, le taux d'acide « incorporé » aux composés humiques équivaut à l'acide non extractible, donc transformé par des processus d'origine physico-chimique et biologique (taux obtenu par différence).

Comparons maintenant les résultats observés dans les deux expériences (tabl. 20). Les taux de minéralisation des composés étudiés sont de façon constante plus faibles dans l'expérience dynamique que dans l'expérience statique ; en effet, dans la première, l'action des micro-organismes ne s'exerce effectivement pendant 10 jours que sur la quantité d'acide retenue le premier jour de percolation, les molécules retenues par la suite ne subissant cette action que pendant un temps plus court ; ceci explique

TABLEAU 20 Comparaison des expériences dynamique et statique (bilan au 10^e jour)

Bilan au 10 ^e jour concernant chaque acide		Expérience dynamique			Expérience statique					
		S. B. less. A ₁ (mult)	Podzol h. f.		S. B. less. A ₁ (mult)	Podzol h. f.				
			A ₁ (mor)	B _h		A ₁ (mor)	B _h			
<i>Acide citrique</i>										
Fraction éluee	{ % de l'acide ajouté au total.....	0,5	65,1	31,9	{	{	{			
Fraction soluble		0	3	2,7				0,5	3,2	1,7
Fraction retenue		99,5	31,9	65,6						
% de la fraction retenue	{ minéralisé insolubilisé incorporé.....	20,2	16	17,9	{	{	{			
		1,2	5,5	8,5				29	29,6	29,6
		78,1	78,8	7,6				71	73,7	73,4
<i>Acide oxalique</i>										
Fraction éluee	{ % de l'acide ajouté au total.....	0,05	45,9	30,1	{	{	{			
Fraction soluble		0	3	1,1				0,4	4,9	0,3
Fraction retenue		99,95	51,1	68,8						
% de la fraction retenue	{ minéralisé insolubilisé incorporé.....	39,7	29,4	39,2	{	{	{			
		1	2,7	7,7				69,3	55	54,9
		59,3	67,9	53,3				39,7	45	45,1
<i>Acide vanillique</i>										
Fraction éluee	{ % de l'acide ajouté au total.....	2,2	38,1	24,8	{	{	{			
Fraction soluble		0,9	9,9	15,6				0,3	4,1	0,5
Fraction retenue		96,9	57,0	60,6						
% de la fraction retenue	{ minéralisé insolubilisé incorporé.....	9,6	39,8	31,3	{	{	{			
		1,3	20,5	18,3				9	47,4	38,5
		87,3	36,7	50,4				1,8	18,1	13,5
							52			
<i>Acide p-hydroxybenzoïque</i>										
Fraction éluee	{ % de l'acide ajouté au total.....	1	14	15,1	{	{	{			
Fraction soluble		0	3,4	2,2				0,3	0,5	0,6
Fraction retenue		99	82,6	82,7						
% de la fraction retenue	{ minéralisé insolubilisé incorporé.....	29,3	36,6	33,2	{	{	{			
		0,2	1,7	9,8				34	41	39,1
		79,5	61,7	65,9				0,1	0,9	0,7
							60,2			

également qu'un pourcentage plus important d'acide se retrouve sous une forme insolubilisée dans l'expérience dynamique.

Considérons les taux d'incorporation biochimique des acides aux composés humiques ; on constate que les acides citrique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque fournissent des résultats absolument convergents dans les deux expériences ; cette concordance apparaît avec d'autant plus d'évidence que les réactions de transformation sont plus rapides (cas de l'acide vanillique dans le mull). Pour ces trois composés, il sera donc possible d'expliquer dans une certaine mesure le mécanisme de transformation des quantités d'acide retenues par chaque horizon. Par contre, en ce qui concerne l'acide oxalique, on observe quelques différences entre les deux expériences, divergences qui pourraient provenir de la formation d'oxalate de calcium (mull) ou de fer et d'aluminium (podzol), sels biodégradés plus lentement que l'anion libre par la microflore tellurique (DOMMERGUES et BECK, 1966).

2. — Migration des acides organiques

Dans le tableau 20, on a fait figurer la fraction d'acide élué des colonnes de sol, exprimée en pour cent de l'acide ajouté au total ; ceci dans le but bien précis de rappeler et de souligner que la migration des acides organiques ne peut avoir lieu dans un sol brun lessivé, car ces produits disparaissent dès l'horizon A₁ (mull) dans lequel ils sont totalement retenus et transformés. A l'opposé, les acides organiques traversent facilement les horizons A des podzols et parviennent dans les horizons d'accumulation B_h et B_{fe}. Cette migration se réalise aussi bien dans nos expériences que dans les profils en place, comme en témoignent des mesures antérieures (BRUCKERT, 1966 ; BRUCKERT et JACQUIN, 1966 ; BRUCKERT *et al.*, 1967). En B_h, les acides sont fortement retenus, mais cette insolubilisation n'est pas totale et une fraction non négligeable des composés étudiés peut migrer jusqu'en B_{fe}.

On constate également, par comparaison des taux d'acide élué et des vitesses de migration, mises en évidence graphiquement (fig. 5 et 8), que les acides aliphatiques migrent plus rapidement que les acides phénols.

Ces processus caractéristiques des sols filtrants recevant une pluviométrie intense, atteindraient une amplitude beaucoup plus grande encore dans les régions à climat froid (sols cryptopodzoliques de montagne ; sols gris forestiers en climat boréal) ; dans ce cas, les acides organiques complexants, protégés de l'action des micro-organismes par une température inférieure à 0°C, seraient conservés et migreraient vers les horizons d'accumulation à la fonte des neiges. Cette évolution en fonction de la température serait très accusée pour l'acide *p*-hydroxybenzoïque, lequel pourrait migrer seulement en hiver.

3. — Lessivage des cations

Les résultats de l'expérience dynamique précisent l'action des acides organiques les plus caractéristiques des sols vis-à-vis des éléments minéraux intervenant dans les processus pédogénétiques.

Les quatre composés étudiés mettent en solution les bases Ca, K, Mg et l'entraînement du calcium s'avère préférentiel quand le complexe absorbant est bien pourvu en cet élément (sol brun lessivé). Les acides phénols (vanillique et *p*-hydroxybenzoïque)

ne solubilisent ni le fer, ni l'aluminium ; cette absence de complexation pourrait provenir de la position éloignée du radical COOH carboxylique par rapport au groupement OH phénolique (MORTENSEN, 1963 ; SCHNITZER, 1969). A l'opposé, les acides aliphatiques (citrique et oxalique) mobilisent de grandes quantités de fer et d'aluminium, en raison de leur pouvoir complexant très élevé ; de plus, leurs complexes à base d'aluminium pourraient migrer plus bas dans le profil de sol que leurs complexes à base de fer, car on dose de façon permanente plus d'aluminium que de fer dans tous les éluats.

Les acides aliphatiques jouent donc un rôle important dans les processus de podzolisation, alors que les acides phénols n'interviennent pas dans l'entraînement des sesquioxydes ; mais rien ne s'oppose à une action complexante par des composés plus polymérisés fournis aux dépens de ces acides simples aromatiques ou aliphatiques (SCHNITZER, 1969) : nous-mêmes avons pu montrer, à l'aide des expériences décrites au chapitre I, paragraphe II, que ces polymères exerçaient en fait une action non négligeable sur la migration des cations lourds, quoique cette action soit très inférieure comparée à celle des acides aliphatiques.

4. — Mécanisme d'insolubilisation des complexes :

participation des acides organiques à la formation des composés humiques

Si le mécanisme d'insolubilisation des complexes dans les sols a été abordé par de nombreux chercheurs, il faut reconnaître que ces derniers se sont presque toujours placés exclusivement au point de vue physico-chimique et l'aspect biologique de la question a été négligé. Pourtant, dès 1956, CRAWFORD mettait l'accent sur cet aspect du problème et des expériences très précises permettaient d'affirmer ultérieurement que les processus d'insolubilisation d'origine biologique étaient au moins aussi importants que les processus d'origine physico-chimique (BRUCKERT et DOMMERGUES, 1968) ; les premiers cités ont pour résultat de provoquer la libération des cations complexés, qui précipitent à l'état d'hydroxyde (TEN, 1957) ; ces éléments minéraux constituent à leur tour des agents insolubilisants extrêmement puissants vis-à-vis des composés organiques plus ou moins condensés (BELOUSOVA et TONGONOGOV, 1968 ; SCHNITZER, 1969 ; McKEAGUE et ARNAUD, 1969).

Comme nous le verrons ci-dessous, en tenant compte des résultats présentés au tableau 20 ou obtenus dans l'expérience statique, l'action de la microflore se manifeste par des processus de décarboxylation et de minéralisation partielle (sous forme de CO_2) de l'agent complexant, le reste de la molécule étant disponible pour participer à la formation des matières humiques.

Dans tous les cas, le mécanisme de transformation des acides aliphatiques et phénols étudiés, débute par une réaction de décarboxylation qui a déjà été notée par FLAIG (1965) pour les acides phénols, mais la vitesse de cette dégradation varie selon le composé et le sol envisagé ; elle peut être immédiate et affecter d'emblée un pourcentage élevé de molécules (cas de l'acide vanillique dans le mull) ou bien s'effectuer de façon plus progressive (cas de l'acide *p*-hydroxybenzoïque dans les trois horizons). Le phénomène s'accompagne d'un mécanisme d'incorporation à la matière organique, soit de molécules entières, y compris le $^{14}\text{COOH}$, soit du reste des molécules dégradées.

1. Pour les acides citrique et *p*-hydroxybenzoïque, le taux d'incorporation rapporté à la quantité d'acide retenue (tabl. 20) est toujours largement supérieur au taux de minéralisation en CO_2 et se situe autour de 65 p. 100 (*p*-hydroxybenzoïque) ou 75 p. 100 (citrique) quel que soit l'horizon utilisé. Néanmoins, ce bilan global résulte d'un mécanisme de transformation quelque peu différent suivant le sol et le composé considéré.

Dans un sol brun lessivé, la transformation des acides citrique et *p*-hydroxybenzoïque s'effectue avec décarboxylation de 75 à 80 p. 100 des molécules, le reste de la radioactivité étant incorporé dans l'humine. Au contraire, dans un podzol, la décarboxylation intervient de façon beaucoup plus progressive en raison de la faible activité biologique de ce milieu et s'accompagne d'une différence notable d'évolution entre les deux acides, en ce qui concerne leur incorporation à la matière organique :

— dans le cas de l'acide citrique, on dose dans les composés humiques, jusqu'à 40 p. 100 (B_h) de la radioactivité introduite ;

— à l'inverse, dans le cas de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, le processus d'incorporation du ^{14}C est faible, 90 p. 100 des molécules d'acide étant décarboxylées en fin d'incubation ; pour ce composé, on peut donc admettre que le noyau cyclique non marqué, constitue presque la seule partie de la molécule incorporée de façon importante aux composés humiques dans l'horizon B_h .

2. En ce qui concerne l'acide vanillique, il convient de rappeler, avant d'exposer de façon détaillée le mécanisme de transformation de ce composé, l'extrême divergence d'évolution globale observée entre les milieux lessivés et podzoliques (tabl. 20) :

— Dans le mull, l'acide vanillique subit une minéralisation minimum (9 p. 100) alors qu'il est largement incorporé (90 p. 100) sous une forme non extractible même après hydrolyse alcaline.

— Au contraire, dans les horizons podzoliques, la transformation de l'acide vanillique en polymères est beaucoup plus faible (35 p. 100 mor ; 50 p. 100 B_h) et s'accompagne d'un dégagement plus élevé mais plus progressif de CO_2 .

Une telle opposition résulte, semble-t-il, d'un mécanisme de transformation et d'insolubilisation des molécules d'acide vanillique totalement différent entre les deux types de sols ; celui-ci est parfaitement mis en évidence par l'analyse chromatographique des composés humiques avant et après hydrolyse alcaline (sauré 2N), notamment des acides fulviques et de l'humine.

Sol brun lessivé : insolubilisation biologique.

On assiste dans le mull, à une décarboxylation extrêmement rapide de 70 p. 100 des molécules d'acide vanillique et simultanément, à l'incorporation sous forme de molécules « entières » de 30 p. 100 de la radioactivité introduite ; mais cette fraction qui s'intègre essentiellement à l'humine et pas du tout aux acides fulviques, subit une refonte totale ; en effet, l'hydrolyse alcaline ne libère sous forme d'acide vanillique que 18 p. 100 seulement de la radioactivité de l'humine. On peut en déduire que le reste de la radioactivité provient de molécules d'acides fortement intégrées à l'humine et probablement transformées par voie biochimique. De plus, le taux de ^{14}C incorporé étant stable au cours des 21 jours d'incubation, on peut considérer que l'acide intégré est en grande partie soustrait à la biodégradation microbienne.

Podzol humo-ferrugineux : insolubilisation chimique.

A l'opposé, dans les horizons podzoliques, les processus de décarboxylation d'origine biologique sont beaucoup plus lents et on assiste en premier lieu à une insolubilisation chimique de l'acide vanillique localisée essentiellement dans les acides fulviques ; plus tard, au cours de l'incubation, la quantité d'acide vanillique lié à ces composés peu polymérisés, diminue par minéralisation en CO_2 (décarboxylation) et par intégration à l'humine. Mais en hydrolysant cette matière humique stable ($\text{NaOH } 2 \text{ N}$), on peut libérer sous forme de molécules d'acide vanillique non transformées, 72 p. 100 (mor) et 37 p. 100 (B_h) de la radioactivité de l'humine. On assiste donc dans le mor, et tout au moins au début de l'incubation dans le B_h , à un processus d'insolubilisation essentiellement d'origine chimique où les sesquioxydes joueraient un rôle important ; en effet, si on traite l'humine de l'horizon B_h par $\text{HCl } \text{N}$ (méthode Tiurin), on extrait simultanément du fer, de l'aluminium et des matières humiques combinées à ces cations : les concentrations obtenues en solution sont de 1 700 p.p.m. (Fe), 700 p.p.m. (Al), 1 600 p.p.m. (C) et par ce traitement on libère sous forme d'acide vanillique, 30 p. 100 de la radioactivité de l'humine. Par comparaison des traitements sodique et chlorhydrique, on peut dire que l'acide vanillique non transformé présent dans l'humine, se trouve, pour les 4/5 (80 p. 100 environ) insolubilisé par les sesquioxydes et pour 1/5 lié à l'humine. Néanmoins, dans l'horizon B_h , un deuxième processus de transformation d'origine microbiologique cette fois, pourrait succéder progressivement au premier phénomène (libération différée de CO_2).

Les divergences d'évolution constatées entre sols à mull et sols à mor sont encore mises en évidence quand on compare l'activité spécifique de l'acide vanillique introduit en début d'expérience et l'activité spécifique de l'acide vanillique libéré par hydrolyse de l'humine : les valeurs mesurées, exprimées en $\mu\text{Ci/mM}$, varient de 9,5 (valeur initiale) à 7,5 (mull), 2,2 (mor) et 2,8 (B_h). Ces chiffres prouvent que l'acide vanillique préexistant dans les horizons podzoliques et libérable par hydrolyse alcaline (BRUCKERT *et al.*, 1967), vient s'ajouter à l'acide radioactif introduit.

Soulignons enfin que l'évolution des acides vanillique et *p*-hydroxybenzoïque constatée dans ces expériences corrobore de façon très exacte les observations faites par JACQUIN (1963) concernant la composition phénolique des composés humiques : en effet, l'acide vanillique, à l'inverse de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, constitue un élément dissociable, caractéristique des acides humiques des podzols.

CONCLUSION GÉNÉRALE

1. — *Objet de ce travail*

Ce travail a essentiellement pour but de préciser le rôle des composés organiques solubles émanant des litières, dans les processus de complexation et de migration des cations lourds (notamment fer et aluminium) dans les sols à forte activité biologique (sols à mull) ou dans les sols à faible activité biologique (podzols).

Le premier problème à résoudre consistait à identifier les substances complexantes existant dans les litières : une étude bibliographique, complétée par certaines expé-

riences de laboratoire, nous a convaincu que les substances les plus actives étaient les acides organiques, surtout les acides aliphatiques, dans une moindre mesure certains acides aromatiques, et enfin, certains « polymères » phénoliques plus ou moins colorés, que l'on peut extraire des litières en décomposition et des horizons A_0 ; mais nous avons pu montrer que ces polymères n'ont en fait qu'une action complémentaire réduite, de l'ordre du 1/3 ou du 1/4 de celle des anions simples : pour cette raison, notre étude a surtout porté sur ces derniers.

Mais si ces composés organiques acides constituent effectivement les « agents vecteurs » des cations mobilisés dans les sols acides, lorsqu'ils sont à l'état soluble, inversement lorsqu'ils s'insolubilisent, ils constituent la matière première de la plus grande partie des composés humiques des sols, ceux qui précisément résultent de l'insolubilisation et de la polymérisation des composés solubles (on sait qu'il existe dans certains sols très actifs, une autre source de composés humiques, la transformation rapide de substances insolubles dès le départ, lignine par exemple ; mais leur étude n'a évidemment pas sa place ici).

L'étude des mécanismes d'insolubilisation des complexes organo-minéraux nous conduira donc obligatoirement à celle de l'humification ; nous établirons un parallèle à ce point de vue, entre l'humification des sols à mull et celle des sols podzoliques à mor : dans les premiers, l'humification, essentiellement biologique, intervient par insolubilisation quasi immédiate des complexes en A_1 , alors que dans les seconds, il s'agit d'une *insolubilisation différée* intervenant en B, par une voie surtout chimique.

2. — Expériences de terrain : comparaison de l'évolution des acides organiques dans les sols à mull et dans les sols à mor

On sait que les litières dites « améliorantes » (en général génératrices d'un mull) sont en fait, à l'état frais, plus riches en acides organiques complexants que les litières « acidifiantes » ou plutôt « podzolisantes » ; or, toutes les observations antérieures tendent à montrer que les phénomènes d'entraînement par complexation sont pratiquement nuls sous les premières, alors qu'ils paraissent importants sous les secondes.

Il convenait donc de lever cette apparente contradiction en montrant le rôle capital des processus de « dégradation » biologique de substances complexantes, processus très rapide dans les litières du mull, beaucoup plus lent dans les litières du mor. Une comparaison entre différents types de sol montre que les anions complexants solubles ont pratiquement disparu des horizons minéraux des sols à mull, (sol brun lessivé, sol brun acide même), alors qu'ils persistent en quantité non négligeable à l'état soluble dans les horizons profonds des sols podzoliques, et cela en quantité d'autant plus forte que la podzolisation est plus accentuée. Par des mesures précises effectuées sur le terrain sur deux stations types (sol brun lessivé à mull, podzol humo-ferrugineux), nous avons effectué un *bilan saisonnier* de la « production » (à l'ha) des divers acides organiques complexants, et de leur disparition (ou au contraire, conservation) dans les horizons A_1 : en intégrant les courbes obtenues, il nous a été possible de montrer que l'évolution des acides aliphatiques et aromatiques issus des litières s'opposait entièrement dans les mull et dans les mor ; la *quasi-totalité de ces composés est biodégradée, dans la litière même et au sein des horizons A_1 dans les mull* ; au contraire, une fraction importante filtre au travers des horizons A_0 et A_1 du podzol, et atteint ainsi les horizons A_2 et B.

Une expérience simple d'incubation *in vitro* nous a permis de vérifier et d'expliquer ces différences : alors que les éléments complexants *préexistent* dans les litières du mull, et qu'une fois biodégradés en A_1 , ils ne réapparaissent plus, dans le mor, on observe une *production continue* de ces éléments, au cours de l'année, au sein de l'horizon A_0 , de sorte que le profil est alimenté en éléments complexants, non plus saisonnièrement (à la chute des feuilles par exemple) mais de façon permanente.

3. — *Expériences de laboratoire : migration et insolubilisation des complexes*

Les expériences que nous avons pratiquées au laboratoire visaient un double but : d'une part obtenir des précisions sur le pouvoir complexant des divers acides organiques émanant des litières, d'autre part, essayer de mettre en évidence, au moins partiellement, le mécanisme des processus d'insolubilisation dans les divers milieux étudiés.

Les études faites sur le terrain, ainsi que celles d'autres chercheurs (JACQUIN, 1963) ayant permis d'identifier avec une quasi-certitude la nature des composés les plus actifs, tant dans l'humification que dans la complexation, nos expériences ont été faites à l'aide de solutions de ces produits ; les acides citrique, oxalique, vanillique et *p*-hydroxybenzoïque ont été sélectionnés ; si nous utilisons des concentrations en acides un peu plus élevées que celles qui existent dans le sol, le rapport entre acides aliphatiques et acides aromatiques se situe dans des valeurs très proches de celles observées *in situ*.

On a étudié leur action sur trois horizons types : A_1 d'un sol brun lessivé (mull), A_1 (mor) et B_h d'un podzol. Deux types d'expériences ont été effectuées : l'une qualifiée de « dynamique », comportait une « percolation » quotidienne de petites quantités de solutions d'acides à travers des colonnes de ces trois horizons — pour le podzol, on a également procédé à une percolation à travers les deux horizons A_1 et B_h superposés ; ces expériences effectuées tantôt à 0°C, tantôt à 20°C, ont permis de dégager, par comparaison, l'importance des phénomènes biologiques. L'autre type d'expérience est « statique » : il s'agit d'incubations (durée 21 jours) des mêmes horizons enrichis en un des éléments étudiés, dont une partie du carbone était marquée (^{14}C). Par respirométrie d'une part (mesure du $^{14}\text{CO}_2$ émis quotidiennement), par étude de l'incorporation du ^{14}C dans les différentes fractions humiques d'autre part, on a pu suivre l'évolution de l'élément introduit.

Les résultats des deux types d'expériences ont fait l'objet d'une comparaison minutieuse et ont été complétés par divers essais chimiques, tels que l'hydrolyse ménagée des composés humiques, à l'aide de NaOH 2 N, ce qui a permis de préciser les formes d'insolubilisation des composés introduits.

Ces expériences ont permis de mettre en évidence les faits suivants :

1° *Migration des sesquioxides.*

Seuls les acides aliphatiques étudiés (oxalique et citrique) offrent un pouvoir complexant marqué, à l'inverse des deux acides aromatiques ; ceci s'explique par le fait que le pouvoir complexant n'est important que s'il existe, disposés côte à côte sur la molécule, deux groupements fonctionnels au moins (carboxyliques ou phénoliques), ce qui n'est pas le cas des acides aromatiques libérés au cours de la décomposition des litières.

On peut donc en déduire que les acides phénols ne jouent en fait qu'un faible rôle dans la migration des sesquioxides, l'activité la plus grande à cet égard étant dévolue aux acides aliphatiques, surtout citrique et oxalique.

Comme on pouvait s'y attendre, les expériences de laboratoire ont confirmé celles effectuées sur le terrain ; l'insolubilisation (compliquée d'une biodégradation partielle) de tous les complexes est quasi-totale dans un mull ; à l'opposé, elle s'avère très faible dans les horizons A_1 des podzols, ce qui leur permet de migrer jusqu'aux horizons B. En B_h les processus d'insolubilisation sont importants mais il convient de remarquer qu'une partie des éléments complexants reste soluble, ce qui permet d'expliquer leur insolubilisation plus « étalée » dans l'espace et la formation de l'horizon B_{fe} , également riche en composés organiques de précipitation.

2° Insolubilisation des complexes : formation des composés humiques.

Ainsi les acides organiques solubles originaires des litières s'intègrent aux composés humiques à un rythme plus ou moins rapide au fur et à mesure qu'ils s'insolubilisent.

Pour trois au moins des acides étudiés, une fraction importante des molécules ajoutées s'incorpore de façon durable aux composés humiques des différents horizons étudiés : la fraction transformée en CO_2 par minéralisation biologique reste minoritaire ; la fraction non minéralisée et incorporée aux composés humiques (au bout de 10 jours d'expérience « dynamique » ou « statique ») représente 75 p. 100 environ de l'acide citrique retenu, 65 p. 100 environ de l'acide *p*-hydroxybenzoïque, cette proportion variant peu suivant les horizons étudiés. Pour l'acide vanillique au contraire, la fraction incorporée sous forme stable aux composés humiques, diffère suivant l'horizon, et représente 35 p. 100 de la fraction retenue dans l'horizon A_1 du mor, 50 p. 100 pour le B_h , 90 p. 100 dans l'horizon A_1 du mull : nous expliquerons ces divergences par le mode d'insolubilisation qui lui-même paraît très différent dans chacun de ces horizons.

En ce qui concerne l'acide oxalique, la proportion qui n'est pas minéralisée est évidemment beaucoup plus faible, mais il n'a pas été possible de la déterminer avec précision, la lenteur de la minéralisation des oxalates interdisant toute comparaison valable entre l'expérience statique et l'expérience dynamique.

L'incorporation des acides organiques aux acides humiques, porte soit sur la molécule entière, celle-ci gardant son intégrité primitive (comme le montre la radioactivité des composés humiques obtenus et l'étude de leurs produits d'hydrolyse), soit sur une molécule transformée et amputée du ou des groupements carboxyles ; la comparaison entre les expériences « statiques » effectuées à l'aide d'acides marqués (sur le carbone du carboxyle) ou non marqués, montre en effet que le groupement carboxyle $COOH$ est un point faible de la molécule, toujours éliminé de façon prioritaire ; le reste de la molécule est au contraire biodégradé de façon plus progressive ce qui lui donne éventuellement le temps de s'intégrer à des molécules humiques plus complexes (noyau des acides vanillique et *p*-hydroxybenzoïque).

Le processus d'incorporation semble passer par des phases semblables, quel que soit l'acide étudié ; il y a d'abord incorporation plus ou moins fugace (parfois très fugace, cf. l'acide vanillique dans le mull) dans les acides fulviques peu polymérisés, mais cette forme paraît instable : tantôt elle évolue vers des composés plus polymé-

risés, par exemple, humine (cas de l'acide citrique), tantôt elle est au contraire minéralisée en CO_2 (cas de l'acide vanillique dans les horizons podzoliques).

3° *Insolubilisation biologique et chimique.*

Si on compare entre eux, les horizons A_1 du mull et B_h du podzol, les processus d'insolubilisation des acides entraînés depuis les litières semblent être très différents.

A titre d'exemple, nous avons comparé l'évolution de l'acide vanillique dans ces deux horizons, car pour cet acide, les différences sont spectaculaires et de ce fait, s'interprètent plus aisément.

Au sein de l'horizon A_1 du mull : on est frappé par l'extrême rapidité de transformation de l'acide ajouté : 1) la décarboxylation d'environ 70 p. 100 des molécules intervient dans un délai extrêmement court (quelques heures) ; 2) la molécule est incorporée de façon quasi immédiate dans des composés humiques très polymérisés et qui, d'emblée, apparaissent stables vis-à-vis de la biodégradation microbienne ; 3) l'acide vanillique n'est pas récupérable (ou très faiblement) par hydrolyse ménagée : tout cela indique une refonte totale au sein des molécules organiques très complexes ; ce fait joint à la rapidité du processus de décarboxylation, montre une action prépondérante des *facteurs biologiques* dans ces transformations.

Dans l'horizon B_h du podzol, les phénomènes observés s'opposent aux précédents : 1) l'insolubilisation se produit de façon plus progressive et elle *précède* tout processus de décarboxylation ; 2) la forme acide fulvique qui domine au début est peu stable, et elle disparaît d'une part par décarboxylation, d'autre part par intégration à des molécules complexes (humine) qui sont plus résistantes à la biodégradation microbienne ; 3) l'hydrolyse ménagée des composés humiques montre une transformation biochimique moins poussée puisque 40 p. 100 environ de l'acide vanillique incorporé est récupérable par ce procédé ; toutes ces observations font aussitôt penser à une *insolubilisation chimique*, les processus biologiques étant, sinon absents, tout au moins subordonnés. Le rôle du fer et de l'aluminium dans cette insolubilisation chimique, a pu être mis en évidence par un simple traitement de l'humine à HCl dilué qui libère du fer et de l'aluminium en quantité importante relativement au carbone mis en solution.

4° *Podzolisation « climatique ».*

Ces expériences permettent aussi de formuler une conclusion d'ensemble concernant la pédogenèse en climat atlantique et en climat boréal ou subalpin. En climat atlantique, c'est-à-dire en climat doux et humide, on peut affirmer que le processus de « podzolisation » est bien lié à la formation d'un humus de type « mor », à faible activité biologique, ce qui permet la persistance des agents solubles complexant le fer et l'aluminium et leur migration dans le profil. Mais il n'en est pas nécessairement de même en climats froids, tels que les climats boréaux et subalpins : les comparaisons que nous avons effectuées, concernant la persistance des anions complexants solubles, à une température voisine de zéro degré, cela même dans le mull biologiquement actif, prouve que la podzolisation peut avoir lieu dans de telles conditions, sous ces climats ; cela explique l'existence de sols podzolisés à mull, en montagne d'une part (sols cryptopodzoliques d'altitude) et en climat boréal d'autre part (sols gris forestiers en U. R. S. S.).

4. — Essai d'interprétation de la formation des horizons B_h et B_{fe} des podzols

Bien que ceci dépasse le cadre de ce travail, il est possible, en confrontant les résultats de nos expériences avec les données de la littérature à ce sujet, de formuler certaines hypothèses concernant la formation des horizons B_h et B_{fe} des podzols.

Nous avons montré le rôle essentiel du fer et de l'aluminium dans les processus d'insolubilisation des composés organiques simples (acide vanillique) ou polymérisés (chapitre 1, § II) en B. Or, plusieurs auteurs ont étudié l'influence des variations quantitatives des cations complexés dans les processus d'insolubilisation des complexes : lorsque le rapport cation/anion dépasse un certain seuil, l'ensemble précipite (SCHNITZER, 1969) ; nous-même avons obtenu ainsi la précipitation *progressive* d'un complexe préparé à l'aide de polymères, par addition de quantité croissante de $FeCl_3$, à pH 2,5. Mais il existe une autre forme de précipitation beaucoup plus brutale, par adsorption de l'anion (ou du polymère soluble) sur de l'hydrate de fer colloïdal libre ; dans la solution précédente, il suffit d'élever le pH à 4,5, ce qui provoque, dans une première phase, une insolubilisation de $Fe(OH)_3$ seul, pour obtenir, au-delà d'un seuil critique, une précipitation brutale et instantanée du polymère (coprécipitation), cela pour une quantité de 5,5 milliéquivalents de fer par gramme de carbone. Or, ce processus existe certainement dans les horizons B des podzols : la décarboxylation des agents complexants intervenant en B, a en effet pour résultat de libérer une partie du fer complexé à l'état d'hydrate ferrique libre ; cet hydrate ferrique précipite à son tour le reste du complexe ; le rôle des hydrates de fer ou d'aluminium « libres » a pu être mis en évidence, rappelons-le, par certains auteurs tels que MARTIN et REEVE (1960) ou KING et BLOOMFIELD (1966). Les hydrates ferriques insolubilisent en priorité les « polymères » solubles, qui à leur tour adsorbent comme nous l'avons montré, une partie des anions solubles (acide vanillique et acide citrique) ; l'ensemble forme les composés humiques foncés qui caractérisent le B_h . D'après ce que nous venons de dire, dans ces composés humiques, les cations entraînés se trouvent très probablement sous deux formes : une forme encore à l'état complexé, et une forme libre à l'état d'hydroxydes ferriques et alumineux.

D'autre part, nous avons vu que la totalité des anions solubles ne précipitait pas en B_h ; une partie atteint donc l'horizon inférieur B_{fe} ; de même, certains polymères de poids moléculaire peu élevé, déplacés de leurs combinaisons insolubles avec le fer par les acides aliphatiques, précipiteraient de façon plus étalée dans l'espace (BRUCKERT et JACQUIN, 1969 b). Il s'ensuit que les composés organiques qui atteignent l'horizon B_{fe} se trouvent sous une forme initialement peu polymérisée, c'est-à-dire à l'état d'acides fulviques. Néanmoins, il ne s'agit là que d'acides fulviques « jeunes » se trouvant à une phase initiale et qui sont, nous l'avons vu, peu stables : ils évoluent par maturation bioclimatique (catalysée aussi par la présence des hydroxydes de fer et d'aluminium) vers les formes faiblement polymérisés que SCHNITZER et SKINNER (1964) ont mis en évidence dans les horizons B des podzols.

Ce mécanisme explique la superposition des deux horizons illuviaux B_h foncé, B_{fe} plus clair qui caractérise les podzols humi-ferrugineux : l'horizon B_h formé surtout par la précipitation et l'évolution consécutive des polymères contient surtout des composés humiques et de l'humine à grosses molécules très colorées ; l'horizon B_{fe}

est essentiellement formé d'acides fulviques, clairs, à molécules plus petites, résultant d'une polymérisation modérée des acides organiques solubles.

Reçu pour publication en août 1970.

REMERCIEMENTS

Avant d'exposer les résultats de nos recherches, nous tenons à souligner que nous avons rencontré à Nancy des conditions de travail extrêmement favorables : en effet, plusieurs équipes, dirigées par M. le Pr DUCHAUFOUR, consacrent leurs efforts à l'étude des sols lessivés et podzoliques de Lorraine et des Vosges.

Nous exprimons en premier lieu notre respectueuse reconnaissance à M. le Pr DUCHAUFOUR, directeur du Centre de Pédologie du C. N. R. S. et professeur à la Faculté des Sciences de Nancy, qui nous fait l'honneur de présider notre jury, après avoir largement contribué à notre formation de chercheur par ses conseils et son enseignement caractérisés par un esprit de synthèse remarquable.

Il nous est agréable d'adresser nos sentiments de vive gratitude à M. JACQUIN, professeur à la Faculté des Sciences et à l'École nationale supérieure agronomique de Nancy, chef de la Section de Biochimie des sols au Centre de Pédologie, qui n'a cessé de suivre nos investigations et a su les orienter de façon décisive.

Nos remerciements vont à M. METCHE, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy, pour nous avoir fait profiter de ses connaissances, indispensables à l'interprétation des processus biochimiques, et à M. DUPUIS, professeur à la Faculté des Sciences de Poitiers, pour l'intérêt qu'il a témoigné à nos travaux en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous tenons à remercier de façon toute spéciale M. le Pr FLAIG, directeur de l'Institut de Biochimie du Sol de Braunschweig, pour nous avoir fait parvenir plusieurs acides phénols de synthèse marqués au ^{14}C .

Nous remercions également M. DOMMERGUES, directeur de recherche et chef de la section de Microbiologie au Centre de Pédologie, et M. SOUCHIER, ingénieur de recherche et chef de la section de Chimie des Sols, qui ont toujours entretenu à notre égard un climat de franche collaboration.

Enfin, nous exprimons notre sincère reconnaissance à tous nos camarades et au personnel technique et administratif du Centre de Pédologie et de l'École nationale supérieure agronomique de Nancy : à tous, nous adressons nos remerciements et plus particulièrement à M. GUCKERT, assistant à la Faculté des Sciences de Nancy, et à M. ROGER, attaché de recherche à l'O. R. S. T. O. M., qui nous ont permis de bénéficier de leur mise au point concernant l'utilisation des radioisotopes, effectuée avec la contribution technique de Mme SCHOULER ; à Mme BECK, pour avoir adapté à nos expériences plusieurs techniques destinées à l'étude des micro-organismes ; à MM. ROUILLER et JEANROY, sans lesquels il ne nous aurait pas été possible de réaliser un grand nombre d'analyses de série.

SUMMARY

THE EFFECT OF SOLUBLE ORGANIC COMPOUNDS ON PEDOGENESIS IN AN ACID ENVIRONMENT

II. — LABORATORY EXPERIMENTS ON THE MODE OF ACTION OF THE COMPLEX-FORMING AGENTS

The results of laboratory experiments showed the following pedogenetic mechanisms :

In soils, with mor humus, the organic acids remain in the litter, leach through the A horizons and penetrate into the B horizons of the podzols, but only the aliphatic acids play a major role in the complex-formation and transport of the Fe and Al cations. These same acids also facilitate the migration of polymers produced in the litter. In the spodic horizons all the acids investigated, both aliphatic and aromatic, were first rendered insoluble by a mainly chemical process, then partly mineralized to carbon dioxide and, partly incorporated into more or less polymerized humic compounds (a major proportion).

In soils with mull humus, strong biological activity combined with the constant presence of exchangeable cations renders the acids insoluble and transforms them *in situ* (in the litter and mull) by *biochemical* interaction into highly polymerized humified compounds. *All migration of complexes* is inhibited.

ZUSAMMENFASSUNG

EINFLUSS DER LOSLICHEN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN AUF DIE BODENBILDUNG IN SAUEREM MILIEU

II. — LABORATORIUMSVERSUCHE WIRKUNGSARTEN DER KOMPLEXIERENDEN MITTEL

Die im Laboratorium durchgeführten Versuche zeigten die folgenden Bodenbildungsmechanismen auf:

— In den Böden mit Auflagehumus:

Die organischen Säuren verharren in den Streuschichten, filtrieren durch die A - Horizonte und gelangen in die B - Horizonte der Podzols. Aber die aliphatischen Säuren allein spielen eine wichtige Rolle in der Komplexierung und der Bildung der Fe - und Al - Kationen. Ausserdem begünstigen dieselben Säuren die Wanderung der aus den Streuschichten stammenden Polymere. In den spodischen Horizonten werden zunächst alle untersuchten Säuren die aromatischen als auch die aliphatischen, durch einen im wesentlichen *chemischen* Prozess unlöslich gemacht. Anschliessend werden sie teilweise mineralisiert und besonders in mehr oder weniger polymerisierte, humushaltige Verbindungen eingebracht.

— In den Böden mit Mull:

Eine starke biologische Aktivität unter ständige Anwesenheit von austauschbaren Kationen ruft eine Unlöslichmachung und eine an Ort und Stelle getätigte Umwandlung (in der Streuschicht und in dem Mull) der Säuren hervor bei gleichzeitiger biochemischer Eingliederung in die stark polymerisierten, feuchten Verbindungen. Jede Wanderung der Komplexe ist ausgeschlossen.

РЕЗЮМЕ

Влияние растворимых органических соединений на почвообразование в кислой среде.*

II. ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ. СПОСОБЫ ДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСИРУЮЩИХ АГЕНТОВ.

С. БРЮККЕР.

Результаты лабораторных опытов указывают на существование следующих механизмов почвообразования:

В грубогумусовых почвах — органические кислоты продолжают существовать в подстилке, просачиваются через горизонты А, и попадают в горизонты В подзолов, но в комплексации и увлечении катионов Fe и Al играют важную роль только кислоты алифатические; они же содействуют, кроме того, миграции полимеров подстилочного происхождения. В сподик-горизонтах все изучавшиеся кислоты, как ароматические, так и алифатические, превращаются в нерастворимые формы с помощью процессов главным образом *химических*, и затем, частично минерализуются, чтобы по большей части включиться в состав более или менее полимеризованных гуминовых соединений.

с гумусом — сильная биологическая активность сопряженная с постоянным присутствием обменных катионов, вызывает образование нерастворимых форм и превращение кислот на месте (в подстилке и муле), с последующим их биохимическим вовлечением в состав сильно полимеризованных гуминовых соединений; какая-бы то ни было миграция комплексов, подавляется.

* Выдержки из докторской диссертации представленной на Научном факультете Парижского Университета 21-го Мая 1970.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADACHI M., 1964. The eluviation and accumulation of sesquioxides by fulvic acid. 2. The behaviour of fulvic acid and sesquioxides in model profile. *J. Soil Sci.*, Tokyo, **35**, 139-142.
- ANDREUX F., 1969. *Contribution à l'étude des processus de mélanification des autolysats végétaux* (Juglans regia). Thèse, Nancy.
- BECK G., BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1969. *Un milieu de culture pour les micro-organismes dégradant l'acide vanillique*. Note tech. Centre de Pédologie, Nancy, **1**, 1-2.
- BELOUSOVA N. I., TONKONOGOV V. D., 1968. Weathering of Kamchatkan volcanic ash. *Pochvovedenie*, **5**, 43-55.
- BINGHAM F. T., SIMS J. R., PAGE A., 1965. Retention of acetate by montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 670-672.
- BLOOMFIELD C., 1952. Translocation of iron in podzol formation. *Nature*, Lond., **170**, 540.
- BLOOMFIELD C., 1957. The possible significance of polyphenols in soil formation. *J. Sci. Food Agric.*, **8**, 389-392.
- BLOOMFIELD C., 1963. Mobilization phenomena in soils. *Rep. Rothamst. exp. Sta.*, 226-239.
- BLOOMFIELD C., KING H. G. C., 1968. Mechanism of podzolization. Isolation of polyphenols from aqueous extracts of fallen oak leaves. *Rep. Rothamsted exp. Sta.*, 75-77.
- BLUME H. P., 1964. Zum Mechanismus der Tonverlagerung. *8th Intern. Congr. Soil Science*, Bucarest, **5**, 715-722.
- BREMNER J. M., HEINTZE S. G., MANN P. G. T., LEES H., 1946. Metallo-organic complexes in soil. *Nature*, Lond., **158**, 790-791.
- BRUCKERT S., 1966. Répartition des acides hydrosolubles dans quelques profils de sols forestiers. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **263**, 1572-1575.
- BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1966. Étude expérimentale de la biodégradation de deux complexes organo-fertiques dans un sol à mor et dans un sol à mull. *Sci. Sol.*, **2**, 65-76.
- BRUCKERT S., JACQUIN F., 1966. Relation entre l'évolution des acides hydrosolubles de deux litières forestières et les processus pédogénétiques. *Bull. E. N. S. A. N.*, **8**, 95-112.
- BRUCKERT S., JACQUIN F., METCHE M., 1967. Contribution à l'étude des acides phénols présents dans les sols. *Bull. E. N. S. A. N.*, **9**, 73-92.
- BRUCKERT S., DOMMERGUES Y., 1968. Importance relative de l'immobilisation physico-chimique et de l'immobilisation biologique du fer dans les sols. *Sci. Sol.*, **1**, 19-27.
- BRUCKERT S., JACQUIN F., 1969 a. Interaction entre la mobilité de plusieurs acides organiques et de divers cations dans un sol à mull et dans un sol à mor. *Soil Biol. Biochem.*, **1**, 275-294.
- BRUCKERT S., JACQUIN F., 1969 b. Complexation du fer(III) par les fractions organiques d'un extrait naturel de mor. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **269**, 1625-1628.
- BRUCKERT S., 1970. Méthodes d'analyse des acides organiques et des composés phénoliques présents dans les sols. *Note tech. Centre de Pédologie*, Nancy, **9**, 1-13.
- BUCKMAN H. O., BRADY N. C., 1960. *The nature and Properties of Soils*. Macmillan, New York.
- COULSON C. B., DAVIES R. I., LEWIS D. A., 1960 a. Polyphenols in plant, humus and soil. I. Polyphenols of leaves, litter and superficial humus from mull and mor sites. *J. Soil Sci.*, **11**, 20-29.
- COULSON C. B., DAVIES R. I., LEWIS D. A., 1960 b. Polyphenols in plant, humus and soil. II. Reduction and transport by polyphenols of iron model soil columns. *J. Soil Sci.*, **11**, 30-44.
- COURPRON C., 1967. Détermination des constantes de stabilité des complexes organo-métalliques des sols. *Ann. agron.*, **18**, 623-638.
- CRAWFORD D. V., 1956. Microbiological aspects of podzolisation. *6^e Congr. Intern. Sci. Sol.*, Paris, **3**, 197-201.
- DEB B. C., 1950. The estimation of free iron oxides in soils and clay and their removal. *J. Soil Sci.*, **1**, 212-220.

- DEHAY H., CARRÉ M., 1957. Étude de la composition de quelques excréctions radicellaires. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 244, 230-233.
- DEMOLON A., 1952. *Dynamique du sol*. Dunod, Paris.
- DOMERGUES Y., DUCHAUFOR Ph., 1965. Étude comparative de la dégradation biologique des complexes organo-ferriques dans quelques types de sols. *Sci. du Sol*, 1, 43-59.
- DOMERGUES Y., BECK G., 1966. Mise en évidence des micro-organismes dégradant les complexes organo-métalliques dans le sol. *Biol. Sol*, 6, 32-34.
- DUCHAUFOR Ph., 1948. Recherches écologiques sur la chênaie atlantique française. *Ann. E. N. R. F.*, 11, 1-335.
- DUCHAUFOR Ph., SOUCHIER B., 1966. Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libres dans les sols. *Sci. Sol*, 1, 17-29.
- DUCHAUFOR Ph., VEDY J. C., BRUCKERT S., 1968. Contribution à l'étude *in situ* de l'évolution chimique et de l'altération d'un grès et d'un granite vosgiens sous l'influence de deux types de litières. *Bull. A. F. E. S.*, 1, 5-18.
- DUDAL R., 1953. Étude morphologique et génétique d'une séquence de sols sur limon lœssique. *Agricultura*, Bruxelles, 1, 119-163.
- ERWALD E., KUNDLER P., SCH-DEHN Sjang., 1964. Anfangsstadien der Podzolierung und Lessivierung in Mitteleuropäischen Waldböden. *Academy of Agric.-Sciences*, Sofia, 182-187.
- FLAIG W., 1965. Effect of Lignin Degradation Products on Plant Growth. *Isotopes and radiation in Soil Plant Nutrition Studies*, I. A. E. A., Vienne, 3-19.
- FRIDLAND V. M., 1958. To the problems of podzolization and illinerization. *Pochvovedenie*, 1, 27-38.
- GALLAGHER P. H., WALSH T., 1943. The solubility of soil constituents in oxalic acid as an index of the effects of weathering. *Proc. R. Ir. Acad.*, 49, 1-26.
- GUCKERT A., ROGER P., JACQUIN F., 1968. Contribution à l'utilisation des méthodes radioisotopiques pour l'étude de la matière organique du sol. *Bull. E. N. S. A. N.*, 10, 69-100.
- GULYAS F., 1967. The role of some soil fungi in the microbiological decomposition of lignin. *Agrokém. Talajt.*, 16, 137-150.
- HARRAR N. J., 1929. Solvent effects of certain organic acids upon oxides of iron. *Econ. Geol.*, 24, 50-61.
- HÉNIN S., BÉTRÉMIEUX R., 1950. Étude expérimentale de l'évolution des matières organiques dans le sol. *C. R. Acad. Sci.*, 231, 550-552.
- JACQUIN F., 1963. Contribution à l'étude des processus de formation et d'évolution de divers composés humiques. *Bull. E. N. S. A. N.*, 5, 1-156.
- JACQUIN F., BRUCKERT S., 1965. Identification et évolution des acides hydrosolubles de deux litières forestières. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 260, 4556-4559.
- JACQUIN F., MANGENOT F., 1964. Formation de composés de type humique à partir d'extraits aqueux de *Melandryum silvestre* (Schkuhr) ROEHL. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 258, 4607-4610.
- JOB P., 1928. *Ann. Chim.*, 9, 113.
- JONES H. T., WILLCOX J. S., 1929. Studies in soil genetics. *J. Soc. Chem. Ind.*, 48, 304-308.
- JUNG G., BRUCKERT S., DOMERGUES Y., 1968. Étude comparée de diverses substances hydrosolubles extraites de quelques litières tropicales et tempérées. *Écol. Plant.*, 3, 237-253.
- KAURICHEV I. S., NOZDRUNOVA E. M., 1960. Study of the migration of some compounds in soils by means of lysimetric chromatographic columns. *Pochvovedenia*, 12, 30-35.
- KAURICHEV I. S., SHISHOVA V. S., 1966. The composition of surface lysimetric waters of sandy soils of the southern-taiga sub-zone. *Dekl. mosk. sel'-khoz. Akad. K. A. Timiryazova*, 115, 111-118.
- KENDRICK W. B., 1958. *Microfungi on pine litter*. Ph. D. Thesis University of Liverpool.
- KENDRICK W. B., BURGESS A., 1962. Biological aspect of the decay of *Pinus silvestris* leaf litter. *Nova Hedwigia*, 4, 313-242.
- KING H. G. C., BLOOMFIELD C., 1966. The reaction between water-soluble tree leaf constituents and ferric oxide in relation to podzolization. *J. Sci. Fd. Agric.*, 17, 39-43.
- KING H. G. C., BLOOMFIELD C., 1968. The effects of drying and ageing tree leaves on the ability of their aqueous extracts to dissolve ferric oxide. *J. Soil Sci.*, 19, 67-76.
- KOHL F., 1958. Durchwaschungs- und Durchschlammungserscheinungen an Böden aus Bayern. *Z. PflErnähr. Düng. Bodenk.*, 80 (3), 237-244.
- KUNDLER P., 1957. Zur Charakterisierung und Systematik der Braunen Waldböden. *Z. PflErnähr. Düng. Bodenk.*, 78 (2/3), 209-232.
- KYUMA K., KAWAGUCHI K., 1964. Oxidative changes of polyphenols as influenced by allophane. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 371-374.
- LEBEDEVA I., 1967. Agricultural physical properties of the gray forest soils of the Mordvinian A. S. S. R. *Pochvovedenie*, 3, 72-84.
- LEWIS J. A., STARKEY R. L., 1969. Decomposition of plant tannins by some soils microorganisms. *Soil Sci.*, 107, 235-242.
- LOSSAINT P., 1954. Solubilisation du fer dans un sol par les extraits aqueux de litière de charme et de pin sylvestre. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, 239, 187-189.

- LOSSAINT P., 1957. Sur le pouvoir réducteur des extraits de quelques litières forestières. Litières non décomposées. *C. R. Acad. Sci.*, Paris, **245**, 2091-2093.
- LOSSAINT P., 1959. Étude expérimentale de la mobilisation du fer des sols sous l'influence des litières forestières. *Ann. agron.*, **4**, 369-414 et **5**, 493-542.
- MACFEE W. W., STONE E. L., 1965. Quantity distribution and variability of organic matter and nutrients in a forest podzol in New York. *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, **28**, 43-59.
- MACKEAGUE J. A., ARNAUD R. J., 1969. Pedotranslocation : eluviation-illuviation in soils during the Quaternary. *Soil Sci.*, **107**, 428-435.
- MANGENOT F., JACQUIN F., METCHE M., 1965. A propos des interactions Plante-sol. I. Les exsudats foliaires peuvent-ils être une source de substances humiques? *Écol. Plant.*, **1**, 79-102.
- MARTIN A. E., REEVE R., 1960. Chemical studies of podzolic illuvial horizons. IV. The flocculation of humus by aluminium. *J. Soil Sci.*, **11**, 369-381.
- MOLLIARD M., 1922. Sur une nouvelle fermentation acide produite par le *Sterigmatocystis nigra*. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **174**, 881-883.
- MORGAN J. V., TUKEY H. B. JR, 1964. Characterization of leachate from plant foliage. *Plant Physiology*, **39**, 590-593.
- MORTENSEN J. L., 1963. Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **27**, 179-186.
- MUIR J. W., MORRISON R. I., BOWN C. J., LOGAN J., 1964 a. The mobilization of iron by aqueous extracts of plants : I. Composition of the amino-acid and organic-acid fractions of an aqueous extract of pine needles. *J. Soil Sci.*, **15**, 220-225.
- MUIR J. W., MORRISON R. I., BOWN C. J., LOGAN J., 1964 b. The mobilization of iron by aqueous extracts of plants : II. Capacities of the amino-acid and organic acid fractions of a pine needle extract to maintain iron in solution. *J. Soil Sci.*, **15**, 225-237.
- NYKVIST N., 1963. Leaching and decomposition of water-soluble organic substances from different types of leaf and needle litter. *Studia Forestalia Suecica*, **3**, 1-31.
- REMEZOV N. P., 1961. Decomposition of forest litter and the cycle of element in an oak forest. *Pochvovedenie*, **7**, 1-12.
- RINGBOM A., 1967. *Les complexes en chimie analytique*. Dunod, Paris.
- RODE A. A., 1964. Podzolization and lessivage. *Pochvovedenie*, **7**, 9-23.
- RODE A. A., RASHEVSKAYA I. M., 1966. Genetic profile characteristics of a podzolized brown soil of pseudogley type. *Stiinta Sol.*, **4**, 29-41.
- RODIONOV V. S., VYSOTSKAYA P. N., 1967. Content and qualitative composition of humus in eroded gray forest soils. *Pochvovedenie*, **2**, 74-82.
- ROGER P., BRUCKERT S., JACQUIN F., 1969. Évolution de l'acide citrique dans un sol brun lessivé et dans un podzol humo-ferrugineux. *Sci. Sol*, **2**, 99-113.
- SCHNITZER M., DELONG W. A., 1952. A Note on the podzolization process. *Sci. Agric.*, **32**, 680-681.
- SCHNITZER M., SKINNER S. I. M., 1963. Organo-metallic interactions in soils : 1° Reaction between a number of metal ions and the organic matter of a podzol B_h horizon. *Soil Sci.*, **96**, 86-93.
- SCHNITZER M., SKINNER S. I. M., 1964. Organo-metallic interactions in soils : 3° Properties of iron and aluminium organic matter complexes prepared in the laboratory and extracted from a soil. *Soil Sci.*, **98**, 197-203.
- SCHNITZER M., 1967. Humic acid chemistry : Chemical structure of a podzol fulvic acid. *Soil Research Institute*, Ottawa, research report, 73-74.
- SCHNITZER M., 1969. Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 75-81.
- SCHNITZER M., DESJARDINS J. G., 1969. Chemische Eigenschaften eines natürlichen Boden-Sickerwassers aus einem Humuspodzol. *Canad. J. Soil Sci.*, **49**, 151-158.
- SIUTA J., 1962. Influence of reduction processes and acidification on the solubility of mineral soil compounds. *Pochvovedenie*, **5**, 62-72.
- SMYTHE C. V., SCHMIDT C. L. A., 1930. Studies on the mode of combination of iron with certain proteins amino acids and related compounds. *J. Biol. Chem.*, **88**, 241-269.
- SUNDMAN V., 1964. The ability of α -conidendrin-decomposing *Agrobacterium* strains to utilize other lignous and lignin related compounds. *G. Gen. Microbiol.*, **36**, 185-201.
- TAMM O., 1922. Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gelkomplexen in Boden-Medd. for Statens Skogsförsökans Falt, **19**, 385-404.
- TEN Kh. M., 1967. Microorganisms oxidizing iron and manganese in soils of south Sakhalin. *Mikrobiologiya*, **36**, 337-344.
- TOUTAIN F., DUCHAUFOR Ph., 1970. Étude comparée des bilans biologiques de certains sols de hêtre. *Ann. Sci. Forest.* (sous presse).
- VANCURA V., HOVADIK A., 1965. Root exudats of plants : II. Composition of root exudats of some vegetables. *Plant and Soil*, **22**, 21-32.
- VAN DER DRIFT J., 1963. The disappearance of litter in mull and mor in connection with weather conditions and the activity of the macrofauna. *Soil organisms*, 125-133. N. H. C. Amsterdam.

- VOSBURGH W. C., COOPER G. R., 1941. Complex'ions : the identification of complex ions in solutions by spectrophotometric measurements. *J. amer. Chem. Soc.*, **63**, 437-442.
- WEHMER, 1893. Cité par Aubel E. : *Les fermentations*. Presses universitaires de France, 1960.
- WITTICH W., 1963. Bedeutung einer leistungsfähigen Regenwurmfaua unter Nadelwald für Streuzersetzung, Humusbildung und allgemeine Bodendynamik und Grundlagen der forstlichen Standortskartierung und Grundzüge ihrer Durchführung. *Schriftenreihe der Forstlichen Fakultät der Universität Göttingen*, **30**.

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 12 Mai 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a series of loops and a horizontal stroke extending to the right.

J. AUBRY

*Cet exemplaire est imprimé à des fins particulières
et ne peut en aucun cas être vendu*

Imprimerie
DUPLITEXTE
20, Av. de la Garenne
54 - NANCY

